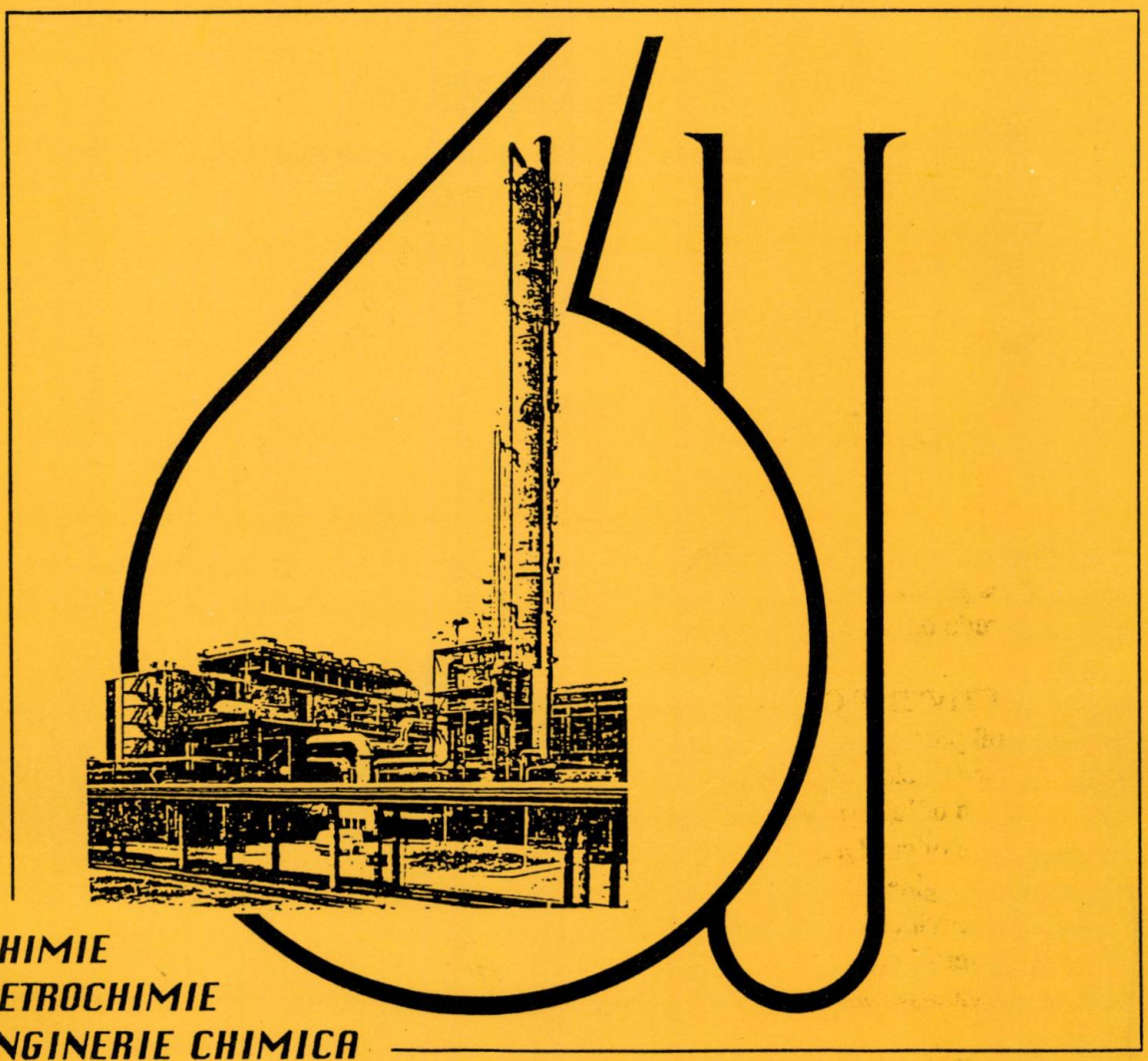
E 1446

CHIMINFORM DATA s.a.

ianuarie 1994, vol 45
Chem. Abs.
RCBUAU 45(1) - 1994
ISSN 0034 - 7752



CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICA
BIOTEHNOLOGIE
UTILAJ CHIMIC
MARKETING - MANAGEMENT
DIN ISTORIA CHIMIEI

1 '94

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

Your Business *Partner* is :

RAFIROM S.A.

70039 BUCHAREST, 202 A SPL. INDEPENDENŢEI , SECT. 6
ROMANIA
Tel : 401-6377320, Telex 11133 rafir r, Fax: 401-3124991
Registered CCI J/40/5755/1991

" RAFIROM " S.A. is a holding company set up in 1991 by reorganizing 24 state-owned companies with industrial, trade, research-engineering, maintenance-repair activities in the field of crude oil processing and petrochemistry.

MAIN ACTIVITIES OF THE COMPANIES ASSOCIATED TO " RAFIROM " S.A.

* Crude oil processing in refineries.
* Production of olefins , aromatics, polymers, elastomers and basic petrochemical products.
* Production of lube oil additives and corossion inhibitors.
* Production of catalysts.
* Research-engineering in the field of crude oil processing and petrochemistry.
* Trading activities in the field of supply and distribution of crude oil, petroleum and petrochemical products.
* Maintenance- repair in the refining and petrochemical industry.

COOPERATION OPPORTUNITIES IN ROMANIA

The companies associated to " RAFIROM " S.A. Holding offer the following cooperation opportunities to the possible partners:

* Modernization and revamping of existing plants.
* Import of Know-how, technologies, licences, equipments etc.
* Technical-economic expert appraisements.
* Setting up of joint ventures with foreign partners.
* Building of distribution stations for liquid fuels, including LPG.

RAFIROM S.A.

E 1446

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ◆ România

ianuarie 1994
vol. 45, pag. 1 - 84
Chem. Abs.:
RCBUAU 45(1) 1 - 84 (1994)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, EMIL G. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL Gh. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

1

I. ANGHELACHE	5 - 13	Tendinţe în fabricarea benzinelor auto. Obţinerea benzinelor reformulate
M. SAFTA şi C. CSUNDERLIK	14 - 16	Fosforilarea 2-alchil(aril)-2-imidazolinelor cu dialchilfosfiţi prin reacţia Atherton - Todd şi cataliză de transfer interfazic
I. BOC, I. MACARIE şi P.PETROV	17 - 21	Sinteza bazei variamin albastru B
N.VASZILCSIN, C.DAMINESCU şi I. RĂDOI	22 - 28	Sinteza etilenglicolului prin electrohidrodimerizarea formaldehidei. II. Utilizarea clorurii de sodiu ca electrolit-suport
C. NAŞCU, T.FĂRCAŞ şi G. MARCU	29 - 35	Activatori utilizaţi în procesul de metalizare chimică a dielectricilor. I. Preparate de activare obţinute prin reducerea compuşilor de Pd(II) cu borohidrură de sodiu şi acid ascorbic
N. SPĂTARU	36 - 39	Optimizarea grosimii stratului electrocatalitic de Co_3O_4 necesar pentru activarea unor anozi
P. ONU, I.SĂNDULESCU, D.GÂNJU şi M.CIOCÎLTEU	40 - 43	Aciditatea mordenţilor dealuminizaţi
I.N. TODEA şi R.Z. TUDOSE	44 - 50	Fluidizarea continuă cu contact diferenţial. VIII. Viteza minimă şi maximă de fluidizare
T. DOBRE	51 - 55	Schimbul de căldură cu tuburi termice acetonă-aluminiu
I. ILIUŢĂ, S. BÎLDEA şi O. MUNTEAN	56 - 63	Modelarea reactoarelor gaz-lichid cu umplutură udată. III. Absorbţia dioxidului de carbon în soluţii de monoetanolamină
E. HOPÎRTEAN şi V.COSMA	64 - 67	Electrodul membrană Cd^{2+}- selectiv, EMIS - Cd. II. Selectivitatea şi răspunsul electrodului la agenţi complexanţi
S. CREŢU, S.VIŞAN, M. TOMESCU şi T. BADEA	68 - 73	Efecte inhibitoare de coroziune determinate de derivaţi de alchilcianamină (fosfaţi şi boraţi) pentru oţelul carbon în medii de acid sulfuric
		DIN ISTORIA CHIMIEI
C.A. - COCIAŞU	74 - 77	Lazăr Edeleanu - un precursor al industriei petrochimice

Index alfabetic pe autori şi subiecte pe anul 1993

Brevete 13, 21 ● Cronică 78,79

ORSZÁGOS KÖZPONTI MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR 1883

CONTENTS

I. ANGHELACHE
Tendencies in Car Gasolenes Manufacture (I) Reformulated Gasolenes Preparation 5

M. SAFTA, C. CSUNDERLIK
2-Alkyl(Aryl)-2-Imidazolines Phosphorylation with Di-Alkyl-Phosphites by Atherton-Todd Reaction and Interphase Transfer Catalysis 14

I. BOC, I. MACARIE , P.PETROV
Synthesis of the Variamine Blue B Base 17

N.VASZILCSIN, C.DAMINESCU , I. RĂDOI
Ethylene Glycol Synthesis by Formaldehyde Electrohydrodimerization .II.Using Sodium Chloride as Electrolyte - Support 22

C. NAŞCU, T.FĂRCAŞ , G. MARCU
Activators Used in the Dielectrics Chemical Metallization 29

N. SPĂTARU
Optimization of the Co_3O_4 Electrocatalytic Layer Thickness in Anodes Activation 36

P. ONU, I.SĂNDULESCU, D.GÂNJU ,M.CIOCÎLTEU
Dealuminized Mordenites Acidity 40

I.N. TODEA , R.Z. TUDOSE
Continuous, Differential Contact Fluidization.VIII. Minimum and Maximum Fluidization Rate 44

T.DOBRE
Thermal Exchange by Aluminium Heat Tubes with Acetone 51

I.ILIUŢA, S.BÎLDEA , O, MUNTEAN
Modelling Gas-Liquid Reactors with Wet Packing.III. Carbon Dioxide Absorption in Monoethanolamine Solutions 56

E. HOPÎRTEAN , V.COSMA
Selective Cd^{2+}- Membrane Electrode, EMIS-Cd.II.Electrode Selectivity and Response to Complexing Agents 64

S. CREŢU, S.VIŞAN, M. TOMESCU , T. BADEA
Corrosion Inhibiting Effects Determined by Alkylcyanamine Derivatives (Phosphates and Borates) upon Carbon Steel, in Sulphuric Acid Media 68

FROM THE HISTORY OF CHEMISTRY

C.A. - COCIAŞU
Lazăr Edeleanu - A Forerunner of the Petrochemical Industry 74

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

I. ANGHELACHE
Tendances dans la fabrication des essences d'auto.1.Obtention des essences reformulées 5

M. SAFTA , C. CSUNDERLIK
Phosphorilation des 2-alkyl(aryl)imidazolines a dialkylphosphites par la réaction Atherton-Todd et catalyse de transfert d'interphases 14

I. BOC, I. MACARIE , P.PETROV
Synthèse de la base variamine bleu B 17

N.VASZILCSIN, C.DAMINESCU , I. RĂDOI
Synthèse de l'éthylenglycol par électrohydromérisation de la formaldéhyde.II.Utilisation du chlorure de sodium comme électrolyte-support 22

C. NAŞCU, T.FĂRCAŞ, G. MARCU
Activateurs utilisés au processus de métallisation chimique des diélectriques 29

N. SPĂTARU
Optimisation de la couche électrocatalytique de Co_3O_4, nécessaire pour l'activation de quelques anodes 36

P. ONU, I.SĂNDULESCU, D.GÂNJU , M.CIOCÎLTEU
Acidité des mordenites déaluminisés 40

N.I.TODEA, R.Z.TUDOSE
Fluidisation continue à contact différentiel.VIII. Vitesse minimale et maximale de fluidisation 44

T. DOBRE
Echange de chaleur à tuyaux thermiques acétone-aluminium 51

I. ILIUȚĂ, S. BÎLDEA , O. MUNTEAN
Modelage des réacteurs gaz-liquid à garnissage mouillé. III. Absorption du dioxyde de carbone en solution de monoéthanolamine 56

E. HOPÎRTEAN , V.COSMA
Electrode-membrane Cd^{2+} - sélective, EMIS - Cd.II. Sélectivité et la réponse de l'lectrode aux agents complexants 64

S. CREȚU, S.VIȘAN, M. TOMESCU , T. BADEA
Effects inhibiteurs de corrosion, déterminés par les dérivés d'alkylclanamine (phosphates et borates) pour l'acier carbone en millieux d'acide sulfurique 68

DE L'HYSTOIRE DE LA CHIMIE

C.A. - COCIAȘU
Lazăr Edeleanu un précurseur de l'industrie pétrochimique 74

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

INHALT

I. ANGHELACHE
Trends in der Herstellung der Fahrzeugbenzine. I. Herstellung der reformulierten Benzine 5

M. SAFTA , C. CSUNDERLIK
Phosphorylierung der 2-Alkyl(Aryl)-2-Imidazoline mit Dialkylphosphit anhand der Atherton-Todd-Reaktion und Katalyse mit Übertragung zwischen Phasen 14

I. BOC, I. MACARIE , P.PETROV
Synthese der Variamin-blau B Base 17

N.VASZILCSIN, C.DAMINESCU , I. RĂDOI
Synthese des Äthylenglycols durch Elektrohydromerisierung des Formaldehyds.II.Anwendung des Natriumchlorids als Trägerelektrolyt 22

C. NAȘCU, T.FĂRCAȘ ,G. MARCU
Aktivatoren welche im Prozess der chemischen Metallisierung der Dielektrika angewandt werden 29

N. SPĂTARU
Optimierung der Dicke der elektrolytischen Co_3O_4-Schichte, welche zur Aktivierung einiger Anode nötig ist 36

P. ONU, I.SĂNDULESCU, D.GÂNJU , M.CIOCÎLTEU
Azidität der aluminiumfreinen Mordenite 40

I.N. TODEA , R.Z. TUDOSE
Ununterbrochener Übergang zum Wirbelschichtzustand mit Differentialkontakt.VIII. Die kleinste und die grösste Geschwindigkeit zum Übergang zum Wirbelschichtzustand 44

T. DOBRE
Wärmeübertragung mit thermischen Azeton-Aluminium-Röhren 51

I. ILIUȚĂ, S. BÎLDEA , O. MUNTEAN
Modellierung der gas-flüssig-Reaktoren mit nassem Füllstoff.III.Absorbtion des Kohlendioxyds in Monoäthanolaminlösungen 56

E.HOPÎRTEAN, V.COSMA
Membranelektrode Cd^{2+} - selektiv, EMIS-Cd.II.Selektivität und Antwort des Elektrodes im Falle der Komplexierungsmittel 64

S.CREŢU, S.VIŞAN, M.TOMESCU, T.BADEA
Korrosionshemmungswirkungen welche von Alkylzianinderivate(phosphate und Borate) hervogerufen werden, im Falle des Kohlenstoffstahls in Schwefelsäuremedien 68

AUS DER GESCHICHTE DER CHEMIE

C.A. - COCIAŞU
Lazăr Edeleanu-ein Vorgänger petrochemischen Industrie 74

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern , wenden Sie sich bitte an :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

И.АНГЕЛАКЕ
Тенденции в производстве автобензинов. I.Получение реформулированных бензинов 5

М.САФТА,К.ЧУНДЕРЛИК
Фосфорилирование 2-алкил(арил)-2-имидазолинов с диалкил фосфитами при помощи реакции Атхертон-Тодда и переходного междуфазного катализа 14

И.БОК,И.МАКАРИЕ,П.ПЕТРОВ
Синтез базы вариамин синий Б 17

Н.ВАСИЛЧИН,К.ДАМИНЕСКУ,И.РЭДОЙ
Синтез этиленгликоля электрогидромеризацией формальдегида. II.Употребление хлористого натрия в качестве электролита-подкладки 22

К.НАШКУ, Т.ФЭРКАШ, Г.МАРКУ
Активаторы применяемые в процессе химической металлизации диэлектриков 29

Н.СПЭТАРУ
Оптимизация толщины электрокаталитического слоя Co_3O_4 необходимый в активировании некоторых анодов 36

П.ОНУ,И.СЭНДУЛЕСКУ,Д.ГЫНЖУ,М.ЧИОКЫЛТЕУ
Кислотность дезалюминизированных морденитов 40

И.Н.ТОДЯ,Р.З.ТУДОСЕ
Непрерывное сжижение с дифференциальным контактом.VIII.Минимальная и максимальная скорости сжижения 44

Т.ДОБРЕ
Теплообмен с термическими трубками ацетон-алюминий 51

И.ИЛИУЦЭ, С.БЫЛДЯ,О.МУНТЯН
Моделирование реакторов газ-жидкость с намоченной насадкой.III.Абсорбция углекислого газа в растворах моноэтаноламина 56

Е.ХОПЫРТЯН,В.КОСМА
Электрод мембрана Cd^{2+}-селективный,ЕМИС-Cd.II.Селективность и ответ электрода при комплексообразователях 64

С.КРЕЦУ,С.ВИШАН,М.ТОМЕСКУ,Т.БАДЯ
Ингибированные эффекты коррозии обусловленные производными алкилцианамина(фосфаты и бораты) для углеродистого железа в средах серной кислоты 68

Из истории химии

К.А.КОЧЯШУ
Лазэр Еделяну-предшественник нефтехимической промышленности 74

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу : Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202

IOAN ANGHELACHE

Tendinţe în fabricarea benzinelor auto

1. Obţinerea de benzine reformulate

C.Z.: 665.521.2

The production of reformulated gasolenes is an actual preoccupation all over the world, because of the real concern for the reduction of the car emissions air pollution. This paper presents the reformulated gasolenes main characteristics, the way to obtain them, as well as the investment requirement and the cost price.

Benzinele auto reprezintă, alături de motorine, principalii combustibili folosiţi pentru alimentarea motoarelor cu ardere internă, care echipează vehiculele auto actuale, precum şi pe cele care se vor realiza la nivelul anului 2000 [1].

Din totalul de combustibili pentru automobile, care se consumă pe plan mondial, circa 50% este reprezentat de benzine [1].

Evoluţia consumului de benzine pe plan mondial în perioada 1965-1990, este redată în figura 1. Aproximativ 50% din benzina destinată în transport se consumă în SUA [1]. În România, producţia de benzine şi motorine, pentru perioada 1980-1992, este menţionată în tabelul 1 [2]. La nivelul anului 1990, consumul de benzine şi motorine în România este de circa 2 mil.t/an şi respectiv de circa 4 mil.t/an. Din tabelul 1 se poate remarca producţia considerabil mai mică de benzine şi motorine după anul 1989, comparativ cu anii anteriori, ca urmare a reducerii importului de ţiţei şi a producţiei interne.

Principalele probleme, care stau în faţa fabricanţilor de benzine auto, dar şi a constructorilor de automobile, se pot enumera : obţinerea de benzine reformulate; eliminarea plumbului din benzine; reducerea nivelului noxelor emise prin gazele de eşapament ale automobilelor (care reprezintă peste 60% din totalul poluanţilor existenţi în atmosfera zonelor urbane) [1,3,4].

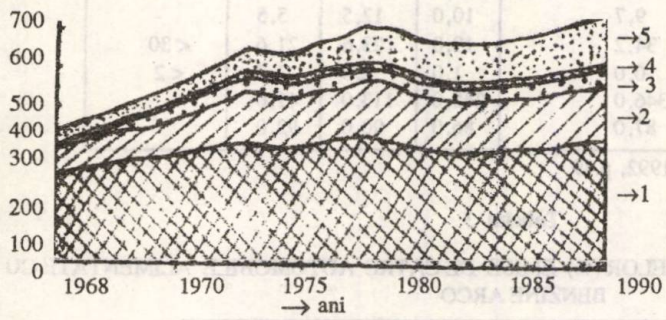


Fig.1. Evoluţia consumului de benzine pe plan mondial în perioada 1965-1990 : 1.SUA 2.Europa de vest ; 3. Japonia ; 4. Asia-Australia ; 5. Alte ţări

Tabelul 1

PRODUCŢIA DE BENZINE ŞI MOTORINE ÎN ROMÂNIA ÎN PERIOADA 1980-1992[x)]

Tip de combustibil	1980	1983	1985	1987	1989	1990	1991	1992
Benzine, mii t	4765	4705	5305	6700	6074	4666	3122	2924
Motorine, mii t	7475	7475	6700	8100	8435	6332	3895	3714

x) Capacitatea de prelucrare a ţiţeiului în România este de 34 mil t/an. Sursa : AnuarulStatistic al României -1992, 1993

Prof.dr.ing. IOAN ANGHELACHE, Universitatea din Ploieşti. Facultatea de Tehnologia Petrolului şi Petrochimie

Obţinerea benzinelor reformulate

Benzinele reformulate şi respectiv necesitatea modificării compoziţiei benzinelor clasice, au apărut la nivelul anului 1990 în SUA, ca o măsură care permite adaptarea producerii acestora la cerinţele legislaţiei elaborată şi aprobată prin "Clean Air Act", precum şi la amendamentele aduse, în scopul reducerii poluării atmosferei din zonele urbane [1,5].

Benzinele reformulate, fabricate de firma ARCO, au devenit o realitate pe piaţa americană încă din anul 1989 (benzina EC_1), fiind destinate alimentării vehiculelor auto fabricate înainte de anul 1975. Deşi acestea reprezintă, de exemplu, doar 15% din întregul parc auto al Californiei (oraş cu cel mai ridicat nivel de poluare), ele sunt responsabile în procent de peste 30% din emisiile de poluanţi existenţi în atmosfera oraşului [6,7].

Acest tip de carburant a devenit standard al benzinelor reformulate.

În continuare, firma ARCO a introdus pe piaţă o nouă benzină (EC-P), destinată alimentării vehiculelor echipate cu reactori postcatalitici, iar apoi (experimental), o benzină denumită EC-x.

Principalele specificaţii ale benzinelor reformulate de tipul menţionat, sunt redate în tabelul 2. Pentru benzinele ARCO, cu specificaţiile menţionate în tabelul 2, nivelul noxelor din gazele de eşapament este redat în tabelul 3. După cum se poate remarca din acest tabel, se preconizează că se va obţine o reducere a concentraţiilor de hidrocarburi cu 5-31% şi de oxid de carbon cu 10-20%.

Benzinele reformulate urmează să prezinte , la nivelul anului 2010, următoarele caracteristici (tabelul 4) : - o concentraţie în hidrocarburi aromatice de maxim 20%; un conţinut în benzen de maxim 1%; concentraţia în olefine de maxim 6% şi de compuşi nesaturaţi (C''_5 - C''_6), de maxim 1% ; un conţinut de sulf de maxim 100 ppm; o temperatură, pentru 90% distilat (vol), de maxim 290°F; lipsa metalelor grele .

Reglementările au în vedere şi limitarea nivelului concentraţiilor admise de noxe din gazele de evacuare pentru $CO/Hc/NO_x$, la 1,7/0,12/0,20 (g/milă).

Tabelul 2

SPECIFICAŢII PENTRU BENZINELE REFORMULATE REALIZATE ÎN SUA DE FIRMA ARCO

Caracteristici	Media pe industria americană	Benzine ARCO			Norme CAA 1/I/1992
		EC_1	EC-P	EC-x	
Tensiune vapori, psi	8,6	7,6	8,1	6,7	< 9
Benzen, % vol,	1,6	1,0	1,0	0,8	< 1
Olefine, % vol.	9,7	10,0	12,5	5,5	-
Hc.aromatice, %vol.	34,2	19,0	23,6	21,6	< 30
Oxigen, % greut.	0,0	1,0	2,3	2,7	< 2
Sulf, ppm	346,0	245,0	113,0	41,0	
(COR + COM) / 2	87,0	86,0	90,0	92,0	

Sursa : Petrol Inform., iunie 1992, p.49

Tabelul 3

PROCENTUL DE REDUCERE A NOXELOR (%) EMISE DE CĂTRE AUTOMOBILE ALIMENTATE CU BENZINE ARCO

Emisii	Benzină EC-x	Benzină EC-P	Benzină EC-1[x)]
Hidrocarburi	31	21	5
Oxid de carbon	26	28	10
Oxizi de azot	26	0	6
Evaporare	36	36	22

x) Comparativ cu benzina Regular cu plumb, destinată alimentării vehiculelor neechipate cu reactori catalitici

Sursa : Pétrol et technique, oct., nr.375, p.33, 1992

Tabelul 4

PROPRIETĂŢI ALE BENZINELOR ACTUALE ŞI ALE BENZINELOR REFORMULATE, LA NIVELUL ANULUI 2010, ÎN SUA

Specificaţii	Benzine clasice, 1990				Benzine reformulate		
	Premium fără Pb	Medie fără Pb	Regular fără Pb	Regular cu Pb	Regular fără Plumb		
					1995	2000	2010
Procente benzină, %	22	8	60	10			
COR	98	94	92	93	94	94	94
COM	88	84	82	83	82	82	82
(COR + COM)/2	93	89	87	88	88	88	88
Plumb, g/galon[x)]	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
PVR, psi	9,6	9,6	9,6	9,2	7,0	6,5	6,0
Sulf, ppm	150,0	370,0	430,0	600,0	200,0	150,0	100,0
Benzen, % vol.	2,2	1,8	1,6	1,6	1,0	0,8	0,6
Compoziţie pe clase de hidrocarbură							
- saturate, % vol.	55,0	55,0	56,0	58,0	65,0	70,0	74,0
- olefine, % vol.	7,0	13,0	14,0	14,0	10,0	8,0	6,0
- aromatice, % vol.	38,0	32,0	30,0	28,0	25,0	22,0	20,0
Compuşi oxigenaţi :							
- vol %	2,7	1,1	0,2	0,0	11,1	15,0	16,7
- g%, MTBE echivalent	0,5	0,2	0,0	0,0	2,5	2,7	3,0
Curba de distilare, ^{o}F							
- 10% vol.	120,0	120,0	120,0	120,0	130,0	130,0	130,0
- 50% vol.	220,0	220,0	210,0	210,0	210,0	200,0	190,0
- 90% vol.	330,0	340,0	340,0	330,0	320,0	300,0	290,0
Preţul mediu al petrolului, dolari/baril[xx)]	17,0	17,0	17,0	17,0	23,0	23,0	27,0
Preţ benzină, c/galon, preţ rafinărie :	69,0	61,0	58,0	59,0	77,0	77,0	87,0
Costul reformulării, (c/galon) :							
- reducere PVR	-	-	-	-	3	3	4
- reducere benzen					2	2	3
- reducere olefine					2	3	4
- adiţie oxigen					5	7	8
- reducere hc. aromatice					4	7	8
- reducerea punctului final de fierbere					2	4	5
- preţ rafinărie, c/gal.	69	61	58	59	95	103	119
- transport, impozite diverse, marjă comercială	48	42	39	39	55	67	89
Preţ pompă, benzină	117	103	97	98	150	170	208

x) 1 galon SUA = 3,7854 litri

xx) 1 baril SUA = 158,988 litri

Sursa : "Oil and Gas Journal" ; dec.9, p.61, 1991

Inițiativa firmei ARCO, privind fabricarea și livrarea benzinelor reformulate pe piața americană, a început să se extindă și în țările europene [1,7]. Calitatea benzinelor actuale și de perspectivă, care se comercializează în țările vest-europene sub denumirea de benzine "Eurosuper" este redată în tabelul 5 [1].

Societatea finlandeză Neste Oy livrează încă din anul 1991 benzine denumite "City gasolines" și care conțin până la 11% MTBE (metil-terțiar-butil-eter) (tabelul 6).

În Italia, legislația a fost orientată astfel încât din anul 1991 conținutul în benzen s-a limitat la 2,5%(vol), gama benzinelor fabricate aliniindu-se la aceste norme , începând cu anul 1992.

Benzinele reformulate vor avea cert, în viitorul apropiat, compoziții și caracteristici foarte diferite față de cele ale benzinelor care se fabrică în etapa actuală. În tabelul 7 se prezintă compozițiile posibile pentru obținerea de benzine reformulate, comparativ cu benzinele clasice [6,7].

În vederea fabricării benzinelor reformulate, principalele modificări preconizate, sunt următoarele :

- *reducerea conținutului în butan*, component foarte volatil și care contribuie la emisiile de hidrocarburi (prin evaporare la stocare și în rezervoarele vehiculelor, inclusiv la umplerea rezervoarelor, precum și prin supapele de respirație ale acestora);
- *reducerea conținutului în hidrocarburi aromatice* (ArH).

Benzinele actuale conțin 30-35% ArH și provin în principal din fracțiunea de benzină de reformare catalitică (50-80% ArH) și din benzine de cracare catalitică (ce conțin 25-30% ArH).

Pentru reducerea conținutului în ArH din benzinele de reformare catalitică (RC), este necesar să se diminueze severitatea tratării în unitățile de reformare catalitică (RC), ceea ce determină o creștere a randamentului și simultan, o scădere a indicelui octanic al acestora.

În vederea compensării scăderii efectului antidetonant, rezultat prin micșorarea conținutului de ArH din benzine, se apelează tot mai mult la componenți de tip alchilat, izomerizat, compuși organici oxigenați :

- *reducerea conținutului în benzen.* Se estimează că în cea mai mare parte a țărilor , benzenul va putea fi redus la 3% (vol) și chiar la 1%. El provine, în principal, din fracțiunea de benzină de reformare catalitică. Eliminarea acestuia din benzinele comerciale se poate realiza prin mărirea punctului inițial de fierbere al fracțiunii , care merge în cadrul procesului de reformare catalitică (RC), precum și prin eliminarea hexanilor (precursori - responsabili de formarea benzenului). Aceasta se traduce însă printr-o scădere ușoară a randamentului în reformat, și respectiv printr-o diminuare a producției de benzine . Extracția hidrocarburilor aromatice din benzine permite, de asemenea, eliminarea totală a hidrocarburilor aromatice, inclusiv a benzenului ;
- *reducerea conținutului în hidrocarburi nesaturate*, al căror conținut admisibil în benzinele actuale este de maxim 15% în SUA , de până la 20% în țările vest-europene și de 25-30% în benzinele fabricate în România. O diminuare a conținutului în hidrocarburi nesaturate va avea consecințe serioase asupra proceselor de cracare catalitică (CC), deoarece se limitează procentele de benzine de CC, care se pot introduce în benzinele comerciale. Pentru a se răspunde acestei cerințe, au fost adoptate următoarele căi :
- *transformarea olefinelor* C''_5-C''_6 *în eteri*, componenți înalt octanici;
- *reformarea fracțiunii de mijloc*, separată din benzinele de cracare catalitică, care este mai săracă în octani. Varianta este costisitoare, putând conduce la rezultate contrare (ca urmare a creșterii conținutului în ArH) ;
- *hidrogenarea benzinelor și transformarea compușilor nesaturați în compuși saturați.*

Dificultatea principală la fabricarea benzinelor reformulate rezidă din necesitatea de a se reduce conținutul în hidrocarburi aromatice și de olefine, cu păstrarea nivelului octanic actual al acestora.

Ca urmare, rafinăriile vor trebui să fie echipate cu unități producătoare de componenți de bază, cu indici octanici ridicați, dar mai săraci în ArH și olefine. Unitățile de alchilare și de izomerizare răspund acestor criterii.

În același scop, în ultimul timp se recurge tot mai mult la utilizarea compușilor organici oxigenați de tip alcooli, eteri, esteri [1,9].

Eterii de tipul MTBE, TAME, ETBE[x)] și în particular MTBE-ul, s-au dovedit a fi produșii cei mai solicitați, ca urmare a indicilor octanici ridicați (COR > 105) (tabelul 8). Prin introducerea eterilor în benzine de bază, în procente de până la 15% (vol), se obțin creșteri ale cifrelor octanice (COR) de până la 5 octani. Pe această cale se pot obține benzine fără plumb.

Procentul de MTBE admis în benzinele americane este de 10-15% (vol) și de maxim 10%(vol) în țările vest-europene (tabelul 9), ceea ce corespunde unui conținut de oxigen de 2,5-2,7 % g.

---

x) MTBE = metilterțiarbutileter; TAME = terțiaramilmetileter; ETBE = etilterțiarbutileter

Tabelul 5

PRINCIPALELE SPECIFICAŢII CARACTERISTICE BENZINELOR "EUROSUPER"

Decret CEE din 21.01.1986
- COR .... minim 95
- COM .... minim 85
- Conţinut în plumb ... 0,013 g/l
- Conţinut în benzen ... maxim 5%, vol. şi 1-3% în viitor

Decret CEE din 29.10.1987
- Densitate, kg/m^3 ... 730/760
- Sulf ... maxim 1000 ppm (100 - 400 ppm în viitor)
- PVR mm Hg
  - 20/6 - 9/9 ... 450/790
  - 10/9 - 31/10, 10/4 - 19/6 ... 500/660
  - 1/11- 9/4 ... 550/990
- Volatilitate
  - 20/6 - 9/9 ... maxim 900
  - 10/9 - 31/10, 10/4 - 19/6 ... maxim 1000
  - 1/11- 9/4 ... maxim 1150

Sursa: "Pétrole et techniques" nr.348, p.26, 1989

Tabelul 6

PROPRIETĂŢILE CARACTERISTICE ALE BENZINELOR REFORMULATE DENUMITE "CITY GASOLINES"

Tip de benzină / Caracteristici	95-E	City	98E-City	99	City
COR	96	96	98	99	99
COM	85	85	85	88	88
Presiune vapori, kPa					
- Sumer grade	80	70	70	80	70
- Intermediate grade	90	80	80	90	80
- Winther grade	100	90	90	100	90
Sulf, % gr.	0,003	0,02	0,02	0,04	0,14
Plumb, g/l	0,003	0,003	0,003	0,14	0,14
MTBE, % vol.	2	11	11	2	11
Benzen, % vol.	2,5	2,0	2,0	2,5	2,0

Sursa : Pétrole et technique, oct., nr.375, p.33, 1992

Tabelul 7

COMPOZIŢII POSIBILE PENTRU OBŢINEREA DE BENZINE REFORMULATE (CU 20% ArH ŞI 10 % ArH)

Componenţi	Benzină SUA 1990	Benzină Europa 1990	Benzină reformulată (cu 20 % ArH)	Benzină reformulată (cu 10 % ArH)
Butan	7,0	8,0	4,0	2,0
Benzină uşoară	3,3	3,0	-	-
Izomerizat	5,0	11,0	12,0	12,0
Benzină de CC	35,5	30,0	28,0	14,0
Benzină hidrocracare	2,0	2,0	3,5	16,0
Benzină cocsare	0,6	2,0	-	-
Alchilat	11,2	6,0	16,5	28,0
Benzină de RC	34,0	35,0	25,0	12,0
MTBE	1,4	3,0	11,0	11,0

Sursa : Pétrole Inform., iunie, p.49, 1992

Tabelul 8

CALITĂŢILE OCTANICE ALE UNOR COMPUŞI ORGANICI OXIGENAŢI DE TIP ALCOOLI ŞI ETERI [1]

Componentul	COR	COM	1/2 (COR + COM)
Benzină bază	90-92	80-81	85-86,5
Metanol	112	90	101
Etanol	106	95	100,5
t-Butanol	108	98	103
MTBE	117	101	109
ETBE	118	105	111,5
TAME	112	99	105,5

Tabelul 9

PROCENTUL MAXIM DE COMPUŞI ORGANICI OXIGENAŢI ADMIŞI ÎN BENZINELE LIVRATE ÎN ŢĂRI VEST - EUROPENE

Compus oxigenat	% vol. admis
Metanol	3 %, cosolvent obligatoriu
Etanol	3 %, cosolvent posibil
Izopropanol	5 %
Terţ.butanol, alţi alcooli	7 %
MTBE şi alţi eteri	10 %
Oxigen	2,5 %, masă

Sursa : "Rev.Inst.Fr.Petrole", **45**, nr.2, 1990, p.267

Consumul mediu de MTBE este de circa 5 mil.t/an în SUA şi de circa 2 mil.t/an în Europa de vest. Ca urmare a fabricării benzinelor reformulate, se estimează că la nivelul anului 1995, necesarul de MTBE se va suplimenta cu circa 10 mil.t/an în SUA şi cu circa 3-5 mil.t/an în Europa [1, 10].

Dintre numeroasele avantaje , care rezultă la utilizarea eterilor, se pot menţiona :

- eterii enumeraţi sunt miscibili în orice proporţie cu benzinele clasice cu compoziţii diferite pe clase de hidrocarburi şi nu pun probleme de separare în prezenţa apei, chiar la temperaturi joase ;
- comparativ cu amestecurile de benzine-alcooli (metanol, etanol), care necesită utilizarea de cosolvenţi, benzinele care conţin până la 15% eteri, se pot folosi într-o mare varietate de motoare cu ardere internă, fiind compatibile cu sistemele actuale de distribuţie ;
- eterii nu au acţiune corozivă asupra pieselor din sistemul de alimentare şi de distribuţie a motoarelor şi sunt compatibili cu o serie de materiale plastice şi elastomeri (racorduri de cauciuc, garnituri, membrane etc.);
- adăugaţi în procente de până la 10-15%(vol) în benzine, eterii nu modifică notabil proprietăţile fizico-chimice ale acestora;
- având densităţi şi presiuni de vapori apropiate de cele ale benzinelor de bază, prin introducerea eterilor , curbelor de distilare ale amestecurilor şi tensiunile de vapori ale acestora nu se modifică;
- deşi raportul aer/combustibil este mai mic decât cel pentru benzine, eterii se comportă ca o benzină uşoară înalt octanică, datorită unei arderi mai bune şi a valorilor mai mici ale căldurilor de vaporizare ;
- ca urmare , consumul de combustibil se ameliorează, ceea ce atrage după sine o creştere a performanţelor motorului în regim de accelerare ;
- prezenţa eterilor în benzine îmbunătăţeşte sensibil pornirea la rece a motoarelor şi elimină utilizarea aditivilor antigheaţă; în acelaşi timp, eterii influenţează în mod favorabil asupra scăderii concentraţiei de oxid de carbon şi de hidrocarburi din gazele de eşapament ; utilizarea eterilor în benzine, determină însă o creştere semnificativă a unor compuşi specifici, de tip alcooli, acizi, aldehide.

Cercetări privind utilizarea eterilor de tip MTBE şi TAME au fost efectuate la Universitatea Ploieşti şi ICERP-Ploieşti.În cadrul acestora au fost elaborate reţete de carburanţi pe bază de benzine-eteri (cu maxim 0,15 g Pb/l), stabilindu-se compoziţiile reţetelor de amestec şi condiţiile de calitate pentru benzinele de bază [1, 11, 12].

Se impune ca şi în România calitatea benzinelor pentru automobile să fie aliniată la cerinţele existente pe plan mondial şi care necesită : diminuarea sau eliminarea totală a plumbului din benzine, reducerea presiunii de vapori, limitarea conţinutului în hidrocarburi uşoare, precum şi de benzen şi olefine din benzine, încadrarea acestora în normele preconizate de legislaţiile antipoluante europene.

Preocupările existente în acest scop în România s-au concretizat în elaborarea standardului pentru fabricarea benzinelor PREMIUM fără plumb ("PREMIUM FP") de către firma RAFIROM S.A.şi care a intrat în vigoare la data de 18.06.1993 (tabelul 10).

Obţinute din fracţiuni de benzine provenite din procesele de reformare şi de cracare catalitică, alchilare, izomerizare, eterificare şi alte procese de sinteză, aceste tipuri de benzine urmează să se utilizeze drept carburanţi, numai pentru automobile echipate cu cartuşe şi dispozitive postcatalitice, adaptate special în acest scop.

Fabricarea benzinelor reformulate va avea un impact considerabil asupra industriei de prelucrare a petrolului. Aceasta va impune schimbări importante în cadrul proceselor de rafinare, pentru ca benzinele să corespundă noilor specificaţii, simultan cu menţinerea rentabilităţii şi a flexibilităţii instalaţiilor.

Tabelul 10

CARACTERISTICILE BENZINELOR PREMIUM FĂRĂ PLUMB (PREMIUM FP) LIVRATE ÎN ROMÂNIA[x)]

Caracteristici	Valoare	Metode de analiză
Cifră octanică Research (COR), min.	95	STAS 26 - 68
Conţinut în plumb, g Pb/l, maxim	0,013	Standard intern
Distilare :		STAS 36-80
- 10% vol.distilă până la ^{o}C, maxim	70	
- 50% vol. distilă până la ^{o}C, maxim	130	
- 90% vol. distilă până la ^{o}C, maxim	185	
- punct final de fierbere ^{o}C, maxim	215	
- reziduu, % vol., maxim	1,5	
- reziduu şi pierderi, % vol., maxim	3,5	
Presiune de vapori, mm Hg :		STAS 121-80
- vară, 1.04 - 30.09, maxim	500	
- iarnă, 1.10 - 1.04, maxim	600	STAS 119-76
Sulf, g %, maxim	0,1	STAS 119-76
Coroziune pe lama de cupru, 2 h la $100^{o}C$	negativ	STAS 40-73
Gume actuale, mg/100 cm^3, maxim	3	STAS 49-70
Perioada de inducţie, minute, minim	300	STAS 312-89
Indice netralizare, mg KOH/100 cm^3, maxim	2	STAS 23-81
Aciditate minerală şi alcalinitate	lipsă	STAS 22-64
Conţinut în benzen, vol. %, maxim	5	Standard intern
Apă şi impurităţi mecanice	lipsă	STAS 176-80

x) Benzinele vor folosi în cantităţi corespunzătoare şi compuşi oxigenaţi

Fiecare rafinărie va trebui să-şi aleagă soluţiile proprii, care să ţină seamă de tipul şi potenţialul petrolului prelucrat, profilul rafinăriei, capacitatea de obţinere a componenţilor înalt octanici.

Noi procese au fost puse la punct pentru a se putea răspunde specificaţiilor foarte severe ale benzinelor reformulate [3, 13].

Principalele căi propuse de UOP în vederea fabricării benzinelor reformulate sunt prezentate în tabelul 11.

Calcule privind fabricarea benzinelor reformulate au condus la concluzia că acestea necesită investiţii de ordinul a 3,5 mrd.$ pentru a se asigura o producţie de 1,5 mil.barili/zi de benzină reformulată (cu un conţinut de 20% ArH) ; în cazul benzinelor reformulate cu 10% ArH, investiţiile estimate se ridică la 9 mrd.$, pentru o producţie de 1,5 mil.barili/zi [3, 8, 14].

Pentru obţinerea benzinelor reformulate, în SUA s-a calculat că necesarul de investiţii este de 20 mrd.$, în ipoteza în care conţinutul de ArH este de 20%.

Opţiunea pentru fabricarea benzinelor reformulate va determina desigur o creştere considerabilă a preţurilor acestora. Studii efectuate pe diferite tipuri de rafinării au condus la concluzia că benzinele obţinute, potrivit restricţiilor impuse, vor avea costuri mai mari faţă de preţurile benzinelor la nivelul anului 1991 (tabelul 4) [4, 8, 14].

Concluzii

Obţinerea de benzine reformulate reprezintă o preocupare actuală pe plan mondial, în vederea reducerii poluării atmosferei determinată de emisiile automobilelor.

În cadrul lucrării sunt enumerate principalele caracteristici ale benzinelor reformulate, căile pentru obţinerea lor, necesarul de investiţii, precum şi costurile acestora.

Tabelul 11

PRINCIPALELE CĂI PROPUSE DE U.O.P. ÎN VEDEREA FABRICĂRII BENZINELOR REFORMULATE

Deziderat	Căi de rezolvare	Procese U.O.P. propuse
Reducerea presiunii de vapori	- debutanizare	MD Trays
	- depentanizare	High Flux Tubing
	- conversia - amilene la TAME	Etermax
	- alchilare	Alkylation
	- îndepărtare sulf	Merox
	- izomerizarea butanului	Butamer
	- reformare la presiune scăzută (regenerare continuă)	CCR Platforming Unit
Reducerea conţinutului de benzen din benzină	- fracţionarea şi procesarea precursorilor	
	- prelucrarea reformatului uşor	MD Trays
	- splitare	High Flux Tubing
	- saturare	Bensat Unit Process Flow
	- izomerizare	Penex-Plus
	- alchilare	Alkymax
	- extracţie L-L	Sulfolane-Carom
Producere de compuşi organici oxigenaţi Alţi produşi	- MTBE, ETBE, TAME	MTBE - Complex, Butamer, Oleflex, Ethermax
	- IPA	IPA process
	- izomerizare butan	Butamer
	- prod. de olefine din LPG	Oleflex
	- prod. de olefine din FCC	FCC cu : - timp de contactare scurt, presiune mică, temperatură mare în riser - eficienţa mare în separare - răcirea catalizatorului - îmbunătăţirea catalizatorului
Reducere t 90 °C	Cracare de benzină grea	I- Forming Unicracking J-Cracking
Reducerea sulfului	- Hidrodesulfurarea alimentării FCC	M D Unibon
	- Hidrodesulfurarea benzinei grele de CC	J-Cracking
Reducerea olefinelor	- Conversia amilenelor la TAME	Ethermax
	- Alchilate	HF or H_2SO_4 Alkylation
	- Îndepărtarea sulfului	MEROX
	- Îndepărtarea de diolefine	SHP
Reducerea hidrocarburilor aromatice	Izomerizarea C_5-C_6	Penex Penex-Molex
	Alchilare	HF or H_2SO_4 Alkyllation

Sursa: The Clean Air Act and the Refining Industry. Understanding the Issues Meeting the Challenges, U.O.P., sept. 1991

Bibliografie

1. ANGHELACHE, I., Noi combustibili pentru automobile, Ed.Tehnică, 1993
2. xxx Anuarul Statistic al României, 1991, 1992
3. xxx National Petroleum Rafiners Association, Annual Meeting-march 22-24, Marriot/Sheraton, New-Orleans-Louisiana, SUA, 1992
4. FAVENNEC, P.J. şi PREVOT, V., Raffinage et Environnement, I.F.P. oct. 1992
5. TORK, B., Le Clean Air Act, - Role des alcools et des ethers dans les carburants, I.F.P., 1990, p.1
6. xxx Pétrole Inform., iunie, 1992, p.49
7. DAWSON, M., Pétrole et technique, oct., nr.375, 1992, p.33
8. xxx Oil and Gas Journal, dec., 9, 1991, p.61
9. HURN, W.R., MARSHALL, F.W. şi ALKSUP, R., J., Edit., Oxygenates in Motor Fuel Formulation; Published by Society of Automative Engineering Inc., 1991
10. RHODES, A., Oil and Gas Journal, nr.30, 1992, p.48
11. POPA, G.D., Carburanţi pe bază de benzine-MTBE-alcooli - lucrări de cercetare, ICITPR Ploieşti, 1981-1990
12. ANGHELACHE, I., Carburanţi pe bază de benzine-MTBE(TAME)-alcooli - lucrări de Cercetare - Institutul de Petrol şi Gaze - Ploieşti, 1981-1990
13. xxx UOP - Technology Conference - Ploieşti, 1990
14. RAGSDALE, R., The Economics of Reformulated Gasoline Production, Refining Bechtel Corporation, Houston-Texas, 1992

Intrat în redacţie : 6 VIII 1993

brevete

CONCENTRAT DE CULOARE PENTRU VOPSIREA ÎN MASĂ A POLIETILENTEREFTALATULUI

Brevet RO nr. 104 887

Int. Cl.^{5} : D 01 F 1/06

Invenţia se referă la un concentrat de culoare, utilizat pentru vopsirea în masă a polietilentereftalatului.

Concentratul este constituit din colorant sub formă de pigment sau colorant solubil în poliesteri fiabili, intim dispersat într-un suport de poliesteri în proporţie de 15-35% în greutate, poliesterii fiind derivaţi cu 60-85% unităţi ETF şi 40-45% unităţi EOF, având viscozitatea intrinsecă de 0,60-0,85 determinată în amestec 2:1 fenol : tetracloretan, la o temperatură de 25°C, cu un interval de topire între 140-225°C.

Concentratul de culoare, obţinut conform invenţiei, prezintă următorul avantaj :

- îmbunătăţeşte uniformitatea colorării firelor şi fibrelor de polietilentereftalat, asigurând creşterea stabilităţii colorării.

MARIUS SAFTA
CAROL CSUNDERLIK

Fosforilarea 2-alchil(aril)-2-imidazolinelor cu dialchilfosfiţi prin reacţia Atherton - Todd şi cataliză de transfer interfazic

C.Z. : 547.781

The 2-alkyl(aryl)-2-imidazolines reaction with dialkylphosphites and carbon tetrachloride via Altherton-Todd procedure, is giving good results (i.e. in excess of 80%) if the process is taking place in the presence of triethylamine, or in a diphase system (using aqueous alkalis as an acceptor to the reaction - formed hydrochloric acid) and in the presence of tetraalkylammonium salts in catalytic quantities.

2-Alchil(aril)-2-imidazolinele au găsit în ultimele decenii aplicaţii în cele mai diverse ramuri ale economiei [1,2].

Despre fosforilarea 2-alchil(aril)-2-imidazolinelor literatura de specialitate menţionează o singură referinţă bibliografică [1], în care se arată că acestea reacţionează cu dialchilfosfiţii, la temperaturi cuprinse între 90 şi 120^{0}C, fără să se menţioneze însă care este structura produşilor obţinuţi.

Partea experimentală

1-(O, O-Dimetilfosforil)-2-metil-2-imidazolina
(exemplul nr.1, tabelul 1).

a) Prin procedeul Atherton - Todd :

Într-un balon prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare şi termometru se introduc 0,84 g(10^{-2} moli) 2-metil-2-imidazolină, care se dizolvă într-un amestec de 5 ml diclormetan şi 3 ml tetraclorură de carbon, precum şi 1,3 ml (10^{-2} moli)trietilamină. Se picură apoi 0,92 ml (10^{-2} moli) dimetilfosfit în 4 - 5 ml diclormetan şi se agită în continuare 1 h. După filtrare, uscarea soluţiei pe sulfat de magneziu (sodiu) şi evaporarea solventului, rezultă 1,84g (96%) produs (2 , R = CH_3, Alc = CH_3).

b) Prin cataliză de transfer interfazic (varianta b)

În instalaţia descrisă în exemplul precedent se introduce 0,3g bromură de tetrabutilamoniu (10^{-3} moli) dizolvată într-un amestec de 3 ml diclormetan şi 3 ml tetraclormetan, precum şi 4 ml soluţie de hidroxid de sodiu 20% ($2,4 \cdot 10^{-2}$ moli). Se adaugă apoi , în picături, sub agitare energică şi răcire cu gheaţă, la 0 - 5^{0}C, o soluţie de 0,84g (10^{-2} moli) 2-metil-2-imidazolină în 5 ml diclormetan şi în continuare 1,1 g (10^{-2}moli) dimetilfosfit în 2 - 4 ml diclormetan. Se mai agită la 0 - 5^{0}C timp de 1 h, se separă faza organică, se spală cu apă şi se usucă cu sulfat de sodiu sau magneziu. Prin evaporarea solventului se obţin 1,64 g (85%) produs (2 , R = CH_3, Alc = CH_3).

Dr.ing. MARIUS SAFTA, Institutul de Ştiinţe Chimice şi Tehnologice, Timişoara.
Dr. chim. CAROL CSUNDERLIK, Universitatea Tehnică - Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială.

1-(O, O-Dietilfosforil)-2-metil-2-imidazolina
(exemplul nr. 2, tabelul 1)

b) Utilizând 1,38 g(10^{-2} moli) dietilfosfit şi procedând ca în exemplul 1, tabelul 1, varianta a), rezultă 2,0 g (90%) derivat O, O-dietilfosforilat (2 , R CH_3, Alc=C_2H_5).

1-(O, O-Dimetilfosforil) -2-fenil-2-imidazolina
(exemplul nr.3, tabelul 1)

a) Utilizând 1,46 g(10^{-2} moli) 2-fenil-2-imidazolină dizolvată într-un amestec de 5 ml diclormetan şi 3 ml tetraclorură de carbon, precum şi 1,3 ml (10^{-2} moli) trietilamină în care se picură 0,92 (10^{-2} moli) dimetilfosfit, după 1 h, la temperatura ambiantă rezultă 2,4 g (95%) produs (2 , R = C_6H_5, Alc = CH_3).

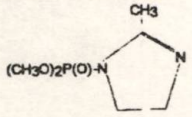
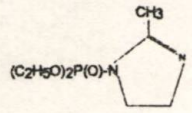
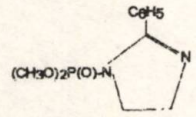
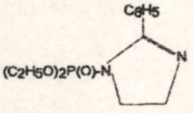
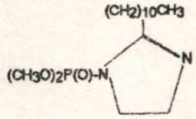
b) Operând ca pentru exemplul 1, tabelul 1, şi utilizând deci 0,3 g bromură de tetrabutilamoniu (10^{-3} moli) dizolvată în 3 ml diclormetan şi 3 ml tetraclormetan, 4 ml soluţie de hidroxid de sodiu 20 %, în care se adaugă (sub agitatare eficientă, menţinând temperatura la 0 - 5^{0}C) 1,46g (10^{-2} moli) 2-fenil-2-imidazolină, iar apoi 0,92 ml (10^{-2} moli) dimetilfosfit, rezultă, după 1 h, 2,3 g(92%) produs (2 , R = C_6H_5, Alc = CH_3).

1-(O, O-Dietilfosforil)-2-fenil-2-imidazolina
(exemplul nr.4, tabelul 1)

b) Utilizând 1,38 g (10^{-2} moli) dietilfosfit şi 1,46 g (10^{-2} moli)2-fenil-2-imidazolina, dizolvată în 3 ml diclormetan şi 3 ml tetraclorură de carbon şi procedând ca în exemplul 1, se obţin 2,7 g (95%) derivat O, O-dietilfosforilat (2 , R = C_6H_5, Alc = C_2H_5).

Tabelul 1

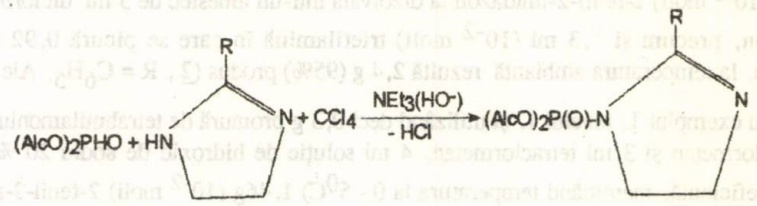
RANDAMENTELE, INDICII DE REFRACŢIE, VIBRAŢIILE IR ŞI SEMNALELE ^{1}H-RMN CARACTERISTICE PENTRU PRODUŞII OBŢINUŢI

Nr. crt.	Produs	Randament, %	n^{20}_D	Vibraţii IR, cm^{-1} $\nu_{C=N}$	$\nu_{P=O}$	ν_{P-O}	1H-RMN(δ), p.p.m. sol.$CDCl_3$, 80M.H_3
1		(96)[a] 85[b]	1,4790	1640	1280	1080 970	2,15 (3H); 3,71 (4H) 3,86 (6H)
2		- 90[b]	1,4810	1635	1285	1070 970	1,35 (6H); 2,21 (3H) 3,78 (4H); 4,18 (4H)
3		(95)[a] 92[b]	1,5398	1625	1270	1030 950	-
4		95[b]	1,5417	1625 -	1265 3,98 (4H); 7,38 (5H)	1060	1,15(6H); 3,70 (4H)
5		- (85)[a]	-	1610	1295	1060 -	0,86(3H);1,24(20H);1,70(2H) 2,49(2H);3,64(4H);3,79(6H)

a - Obţinut după reacţia Atherton-Todd nemodificată; *b* - obţinut prin cataliză de transferinterfazic

Rezultate şi discuţii

Având în vedere că în reacţia Atherton - Todd [3,4], agentul activ de fosforilare, O,O-dialchilclorfosfatul se generează " in situ", aceasta s-a utilizat în scopul fosforilării nucleului imidazolinic, plecând de la dialchilfosfiţi şi tetraclorură de carbon [5]. S-a constatat că reacţia decurge cu randamente bune şi dacă se lucrează în prezenţă de hidroxizi alcalini ca acceptori ai acidului clorhidric format în reacţie.



Deoarece prin utilizarea alcaliilor apoase se operează într-un sistem bifazic format dintr-o fază organică (tetraclorura de carbon în amestec cu solventul propriu-zis : diclormetan sau benzen) şi una apoasă, s-a recurs la utilizarea catalizei de transfer interfazic.Spre a preveni hidroliza 2-alchil (aril)-2-imidazolinelor, precum şi a produşilor săi de reacţie (2) s-a operat la temperaturi scăzute de 0 - 5^0C, în prezenţa unor săruri de trialchilamoniu alese dintre bromură de tetrabutilamoniu şi clorură de benziltrietilamoniu.

În tabelul 1 s-au redat compuşii obţinuţi împreună cu randamentele de izolare, indicii de refracţie şi spectrele IR şi RMN.

Se observă prezenţa vibraţiilor IR de valenţă caracteristice, care se înscriu în limitele obişnuite. Vibraţiile HN- (la 3200 - 3300 cm^{-1}), respectiv H - P de la 2400 cm^{-1} sunt absente.

Spectrele RMN prezintă semnalele caracteristice protonilor O-metilici (6H) şi O-metilenici (4H) centrate la δ = 3,79-4,18 p.p.m. şi C -metilici(6H) la δ = 1,15 şi 1,35 p.p.m., din restul fosforilat, precum şi semnalele din restul nefosforilat al moleculei şi anume : protonii metilici aparţinând grupei alchil, la δ=2,15 şi 2,21 p.p.m. şi metilenici la 2,49(2H); 1,70 şi 1,24(2OH), protonii grupei $-CH_2-CH_2-$ aparţinând nucleului imidazolinic la δ=3,64-3,98 p.p.m., precum şi protonii aromatici la δ=7,4 p.p.m.

Bibliografie

1. CASPER, J.D., (Lubrizol Corporation), Brevet SUA nr.3.440.247 (22.04.1964)
2. SAFTA, M., Rev.Chim. (Bucureşti), nepublicat
3. ATHERTON, F.R., OPENSHAW, H.T. şi TODD, A.R., J.Chem.Soc., 1945, p.660;
ATHERTON, F.R. şi TODD, A.R., J.Chem.Soc., 1947, p.674
4. SAFTA, M., CSUNDERLIK, C., Rev.Chim. (Bucureşti), **6**, 1989, p.545
5. SAFTA, M., Brevet RO 92694, 11.02.1987

Intrat în redacţie : 13 V 1991

IOAN BOC
IOAN MACARIE
PAVEL PETROV

Sinteza bazei variamin albastru B

C.Z.: 667.212

The paper presents a systematic study of the steps encountered in the synthesis of the variamine base. The optimum conditions of obtaining the intermediate have been established, resulting in improved end-product yields .
The experimental work led to significant modifications of the reaction parameters in the reduction step. This allowed for the diminishing of the reaction time and improving the end-product yield after the first two process steps.
The difficulties mentioned in the literature, concerning the removal of the sulfonic group, have been surpassed there thus achieving a rigorous desulfonation control.

Baza Variamin albastru B este una din componentele diazotabile mult folosite în procesul de vopsire a fibrelor celulozice , pentru developarea directă a coloranţilor pe suportul textil, prin obţinerea mai ales a nuanţelor albastre.

Sinteza bazei cuprinde o succesiune de procedee fundamentale , care se realizează în condiţii relativ dificile şi cu randamente mai mult sau mai puţin satisfăcătoare.

Literatura de specialitate prezintă mai multe variante de sinteză a produsului, având ca punct de plecare *p*-anisidina [1-4].

Studiul experimental a urmărit stabilirea condiţiilor optime de sinteză a bazei, asigurând obţinerea unor randamente cât mai mari pentru fiecare fază în parte. Cercetările preliminare au permis stabilirea variantei, care s-a detaşat, ca fiind mai avantajoasă din punct de vedere al accesibilităţii materiilor prime, al condiţiilor de reacţie şi al randamentului în produsul final.

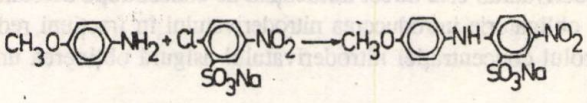
Sinteza bazei Variamin albastru B cuprinde trei etape:

a. Arilarea *p*-anisidinei cu acid 4-nitro-clorbenzen-2-sulfonic;
b. Reducerea acidului 4-nitro-4'-metoxi-difenilamin-2-sulfonic;
c. Desulfonarea acidului 4-amino-4'-metoxi-difenilamin-2-sulfonic.

Rezultate şi discuţii

Sinteza acidului 4-nitro-4'-metoxi-difenilamin-2-sulfonic

Prima etapă în procesul de sinteză a bazei variaminice este arilaminarea *p*-anisidinei cu acid 4-nitroclorbenzen- -2-sulfonic în mediu apos în prezenţa carbonatului de sodiu, conform reacţiei :



(I)

Procesele de arilare a aminelor cu ajutorul derivaţilor halogenaţi reclamă în general condiţii de reacţie extrem de energice. Reactivitatea mărită a acidului 4-nitro-clorbenzen-2-sulfonic face posibilă desfăşurarea procesului la temperaturi moderate, deşi viteza de reacţie este relativ scăzută. Din studiul experimental a rezultat un timp de perfectare a procesului extrem de îndelungat, de ordinul zecilor de ore.

Dr.ing. IOAN BOC şi ing. IOAN MACARIE, Universitatea Tehnică-Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială.
Ing. PAVEL PETROV, Laborator Cercetare - Industria Textilă - Timişoara.

Tabelul 1

REZULTATELE OBŢINUTE ÎN FAZA DE ARILARE

Nr. crt.	Reactanţi							H_2O	Temperatura	Timp
	p-anisidină			acid4-nitroclor-benzen-2-sulfonic		carbonat de sodiu				
	gr.	moli	%	gr.	moli	gr.	moli	ml	^0C	h
1.	17	0,135	34,4	90,0	0,13	10	0,09	80	103	30
2.	16,7	0,134	60,0	51,7	0,13	9	0,084	110	102	30
3.	16,7	0,134	60,0	51,7	0,13	9	0,084	110	103	32
4.	17,0	0,135	78,5	39,0	0,129	10	0,09	130	103	34
5.	16,7	0,134	76,0	45,5	0,13	9	0,084	120	103	35
6.	16,7	0,134	76,0	45,5	0,13	9	0,084	120	103	34
7.	17,0	0,135	34,4	90,0	0,13	10	0,09	80	103	30
8.	17,0	0,135	78,5	39,5	0,13	10	0,09	125	103	30
9.	17,0	0,135	78,5	39,5	0,13	10	0,09	130	103	30
10.	17,0	0,135	78,5	39,5	0,13	10	0,09	130	103	28
11.	17,0	0,135	78,5	39,0	0,13	10	0,09	130	103	32

Realizarea unor randamente superioare şi a unui produs cât mai pur este condiţionată de folosirea reactanţilor în raport aproape stoichiometric, prezenţa în mic exces a aminei asigurând desfăşurarea procesului în condiţii optime. Finalul procesului de arilare se determină prin urmărirea dispariţiei *p*-anisidinei din mediul de reacţie. Prezenţa aminei a fost sesizată prin reacţia de diazotare şi cuplare cu o componentă adecvată.

După etapa de arilare produsul nu se mai separă, soluţia rezultată se trece la faza de reducere.

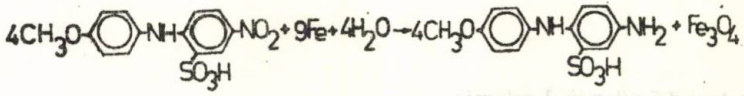
Cele mai semnificative rezultate obţinute în faza de arilare sunt prezentate în tabelul 1.

În procesul de arilare s-a utilizat o *p*-anisidină de 98%, şi un acid nitroclor-benzen-sulfonic sub formă de pastă de diverse concentraţii.

Acidul 4-nitro-4'-metoxidifenilamin-2-sulfonic este de culoare galbenă şi prezintă o bună solubilitate în apă. Soluţia intermediarului difenilaminic s-a trecut la faza de reducere , urmând ca după ambele faze să se separe produsul redus.

Reducerea acidului 4-nitro-4'-metoxidifenilamin-2-sulfonic

Acidul 4-nitro-4'-metoxidifenilamin-2-sulfonic se reduce cu fier în mediu apos, în prezenţa clorurii de amoniu, în condiţiile generale de reducere cu metale, conform reacţiei :



(II)

Procesul de reducere, are loc prin activarea fierului cu ajutorul catalizatorului în mediu apos, urmată de introducerea în porţiuni a nitroderivatului, după o prealabilă corectare a *p*H-ului soluţiei de nitroderivat sub 7.

Viteza de reducere a nitroderivatului este direct influenţată de concentraţia acestuia în mediul de reacţie, impunându-se ca o condiţie obligatorie introducerea nitroderivatului în fracţiuni reduse, urmărind riguros consumarea acestuia. Controlul concentraţiei nitroderivatului asigură obţinerea unui timp optim pentru această fază.

Separarea acidului 4-amino-4'-metoxidifenilamin-2-sulfonic se realizează prin neutralizarea masei de reacţie cu ajutorul carbonatului de sodiu până la *p*H = 8. În aceste condiţii are loc precipitarea sărurilor de fier şi solubilizarea acidului sulfonic.

Prin filtrarea soluţiei la cald (80-100^{0}C) se separă produsul organic de şlamul de fier. Din soluţie produsul se separă prin neutralizare cu o soluţie de acid clorhidric până la *p*H = 4. Acidul sulfonic precipită şi se filtrează. Cele mai semnificative rezultate obţinute în faza de reducere se prezintă în tabelul 2.

Tabelul 2

REZULTATELE OBŢINUTE ÎN FAZA DE REDUCERE

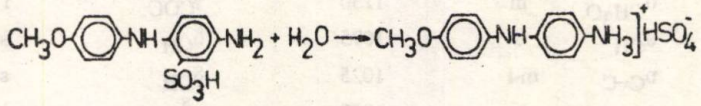
Nr. crt.	Soluţie de prod.arilat	Fier	Clorură de amoniu		H_2O	Timp	Produs redus	Randament etap. (I+II)
	ml	gr	gr	moli	ml	h	gr	%
1.	180	55	10,5	0,2	100	3,5	30	78,5
2.	184	55	10,5	0,2	100	4,5	31	81
3.	176	55	10,5	0,2	100	4,0	31	81
4.	174	55	11,0	0,2	60	3,0	31,5	82
5.	180	55	10,5	0,2	100	4,0	32	83,7
6.	185	55	10,5	0,2	60	4,5	33	86,7
7.	186	55	10,5	0,2	60	4,0	35	91
8.	190	55	10,5	0,2	60	2,5	35	91
9.	170	55	10,5	0,2	60	3,0	36,5	95
10.	175	55	10,5	0,2	80	3,0	37	96,8
11.	180	55	10,5	0,2	60	3,5	37	96,8

Din analiza rezultatelor obţinute după cele două etape se constată că randamentele sunt superioare faţă de indicaţiile din literatura de specialitate.

Dacă pentru etapa de arilare nu s-au produs modificaţii esenţiale faţă de indicaţiile din literatură, în etapa de reducere s-au produs modificări importante ale parametrilor de reacţie, prin introducerea perioadei de activare şi schimbarea modului de conducere a etapei de reducere propriu-zisă. Viteza de reducere este influenţată de calitatea agentului reducător şi de dimensiunile particulelor de fier. Separarea produsului redus este influenţată de cantitatea de solvent utilizat, diminuarea conţinutului de apă în etapa de reducere are un efect favorabil în etapa de izolare a acidului 4-amino-4'-metoxidifenilamin-2-sulfonic.

Desulfonarea acidului 4-amino-4'-metoxi-difenilamin-2-sulfonic

Eliminarea grupei sulfonice din molecula produsului redus se realizează în prezenţa acidului sulfonic de concentraţie medie în prezenţa clorurii stanoase. Desulfonarea este un proces de hidroliză a acizilor sulfonici, catalizat de acidul sulfuric şi se desfăşoară conform ecuaţiei :



(III)

Procesul de desulfonare a reprezentat etapa , care a pus cele mai multe probleme, datele de literatură nefiind reproductibile. Pentru a asigura desfăşurarea procesului în condiţii controlabile (masa de reacţie are tendinţă de spumare abundentă)se impune ca introducerea acidului 4-amino-4'-metoxi-difenilamin-2-sulfonic, să se efectueze numai după ce soluţia de acid sulfuric a atins temperatura de 70 - 80^{0}C, în caz contrar procesul de solubilizare şi hidroliză are loc extrem de greu şi cu randamente scăzute.

După o serie de încercări experimentale s-au stabilit condiţiile de hidroliză a acidului sulfonic. Pentru a facilita procesul de eliminare a grupei sulfonice este necesară solubilizarea acidului sulfonic, prin introducerea în porţiuni a produsului la temperaturi cât mai ridicate, urmată de perfectarea hidrolizei la temperatura de 120^{0}C. Prezenţa clorurii stanoase cu rol catalitic, în masa de reacţie , este absolut necesară, întrucât în absenţa acesteia procesul de hidroliză are loc cu viteză redusă şi cu randamente scăzute.

Pentru separarea bazei din amestecul de reacţie produsul se neutralizează cu o soluţie carbonat alcalină de 10% sau o soluţie amoniacală de 20% până la *p*H slab alcalin. În aceste condiţii baza variaminică precipită şi se filtrează de soluţia sărurilor anorganice.

Cele mai semnificative rezultate se obţin în faza de hidroliză şi sunt prezentate în tabelul 3.

Din analiza rezultatelor obţinute se observă că, prin modificarea parametrilor de reacţie, s-a reuşit reducerea timpului de hidroliză de la 7 la 3,5 h. De asemenea s-a redus şi consumul de clorură stanoasă, asigurând totodată creşterea randamentului peste 90%. Analiza de ansamblu a rezultatelor obţinute pentru cele trei etape relevă o modificare a parametrilor de reacţie şi o creştere a randamentului faţă de indicaţiile din literatură.

Tabelul 3

REZULTATELE OBŢINUTE ÎN FAZA DE HIDROLIZĂ

Nr. crt.	Acid sulfonic		H_2SO_4 55%		$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	Timp	Temperatură	Baza variaminică	Randament
	gr	moli	ml	moli	gr	h	^0C	gr	%
1.	31	0,1	40	0,59	3	6,5	115-120	16	71
2.	33	0,11	60	0,89	3	7,5	115-120	17	71
3.	32	0,11	60	0,89	3	7,0	115-120	17	73
4.	31	0,1	40	0,59	3	7,0	115-120	17,5	77,5
5.	37,5	0,13	52	0,77	1,5	3,5	120	21	77
6.	37,5	0,13	53	0,78	1,5	3,5	120	23	84
7.	35	0,12	48	0,71	1,5	2,5	120	22	86
8.	35	0,12	48	0,71	1,5	3,5	120	22,5	88
9.	36,5	0,124	50	0,74	1,5	3,0	120	23,5	88
10.	30,0	0,1	35	0,52	1,0	3,5	120	20,5	94
11.	31,5	0,1	42	0,6	1,5	3,5	120	21	95

Tabelul 4

VIBRAŢIILE CARACTERISTICE METOXI-AMINO-DIFENILAMINEI

Lungime de undă, cm^{-1}	Atribuţia benzii	Intensitatea	Lungime de undă, cm^{-1}	Atribuţia benzii	Intensitatea
3470	υ_{NH}	m	1430	υ_{CH}	m-i
3200	υ_{NH_2}	m	1305	$\upsilon_{NH\text{-}CAr}$	m
3010	υ_{CH}	m	1280	$\upsilon_{NH_2\text{-}CAr}$	m-i
2810	υ_{CH_3O}	m	1230	γ_{COC}	i
1680	υ_{CH}	s	1075	δ_{CH}	s
1600	$\upsilon_{C=C}$	m-i	1025	δ_{CH}	s
1500	$\upsilon_{C=C}$	i	1020	γ^{S}_{COC}	i
1450	$\upsilon_{C=C}$	m-i			

Caracterizarea produsului

Pentru caracterizarea bazei variaminice s-au utilizat metodele fizico-chimice specifice intermediarilor din clasa amino-derivaţilor aromatici.

Punctul de topire determinat cu ajutorul aparatului Boëtius a indicat valori de 95-97^{0}C(pentru sintezele 1-5) şi de 97-99^{0}C (pentru sintezele 6-11) în concordanţă cu literatura de specialitate, care indică valori de 98-99^{0}C.

Studiul spectrofotometric confirmă structura produsului obţinut. Înregistrarea spectrelor IR s-a realizat cu un spectrofotometu IR-75, în pastilă de bromură de potasiu. Spectrele efectuate atestă prezenţa celor mai caracteristice vibraţii specifice compuşilor metoxi-amino-difenilaminici, care sunt prezentate în tabelul 4 [5].

Produsul sintetizat a fost caracterizat şi cu ajutorul spectrului în UV, prin solubilizare în etanol la o concentraţie de 5.10^{-4} moli/l. Determinările au fost efectuate cu un spectrofotometru tip SPECORD UV-VIS. Baza variaminică prezintă două maxime în UV :

$$\lambda_{max} = 209 \text{ nm} , \quad \lambda_{max} = 289 \text{ nm}$$

Baza variaminică a fost testată prin aplicare pe suporturi textile de tip bumbac, utilizând procedeul de vopsire prin developare direct pe fibră , rezistenţele obţinute la diverse tratamente având aceleaşi valori superioare caracteristice coloranţilor de gheaţă.

Concluzii

S-a realizat un studiu sistematic al principalelor etape, care intervin în sinteza bazei variaminice, în vederea stabilirii condiţiilor optime de sinteză a intermediarului.

Studiul experimental a evidenţiat necesitatea modificării parametrilor de reacţie a fazelor de reducere şi desulfonare în raport cu datele de literatură în vederea îmbunătăţirii condiţiilor de sinteză şi de creştere a randamentului.

Cercetările experimentale au condus la stabilirea unei variante de reducere care permite scăderea timpului de reacţie la jumătate faţă de cel menţionat în literatură şi creşterea randamentului în produs finit.

Etapa cea mai dificilă este desulfonarea , unde s-au impus modificări esenţiale, ale reţetelor din literatură ajungându-se la controlul riguros al procesului , prin eliminarea neajunsurilor semnalate în literatura de specialitate.

Studiul sistematic al etapelor, care intervin în sinteza bazei variaminice, a permis stabilirea condiţiilor optime de obţinere a intermediarului şi îmbunătăţirea randamentului în produs finit.

Bibliografie

1. MEREZ, P.M., Brevet Franţa nr. 1.376.778, 1964;
2. ULLMANN, F. şi DALMAR, R., Ber.Dtsch.Chem.Ges., **41**, 1908, p. 3744
3. LUKASEVITZ, V., MINASENKO, A. şi POPOV, V., Prom.Org.Himii, **2**, 1936, p.92, Chem.Ztb. 1937, I, p.850
4. SANIELEVICI, H. şi FLORU, L., Sinteza intermediarilor aromatici şi a coloranţilor organici, Ed.Tehnică Bucureşti, 1971, p.110
5. BALABAN, A.T., BANCIU, M. şi POGANI, I., Aplicaţii ale metodelor fizice şi chimice în chimia organică, Ed.Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983, p.151

Intrat în redacţie : 27 II 1991

Brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNUI ADEZIV ACRILIC PERMANENT, ÎN DISPERSIE APOASĂ

Brevet RO nr. 105 612

Int.Cl.^{5} : C 08 F 20/18

Procedeul de obţinere a unui adeziv acrilic permanent constă în polimerizarea unui amestec de monomeri, constituit din : acrilat de 2-etilhexil, acrilat de etil, acetat de vinil, acid acrilic, N-metiloacrilamida, în prezenţă de emulgatori anionici şi neionici, în mediu apos slab alcalinizat, iniţiatori radicalici şi alţi aditivi necesari stabilizării apoase.

Produsul obţinut conform invenţiei , prezintă următorul avantaj :

- permite obţinerea produselor tip vitodecoruri, elemente pentru marcare şi ornamentare, precum şi a benzilor şi foliilor autoadezive, inclusiv pentru suporturile din PVC.

NICOLAE VASZILCSIN
CONSTANTIN DAMINESCU
IOAN RĂDOI

Sinteza etilenglicolului prin electrohidrodimerizarea formaldehidei

II. Utilizarea clorurii de sodiu ca electrolit-suport

C.Z.: 547.422

The paper presents the results obtained in the formaldehyde electrohydrodimerization to ethylene glycol in the presence of sodium chloride as an electrolyte support, underlining its advantages, as compared to the sodium hydroxide. Working in non-divided electrolysis cells, provided with graphite electrodes, at current densites of 2-3 KA/sq.m and temperatures of 60 - 70°C, current yields in excess of 80% are obtained, under conditions where the ethylene glycol concentration in the electrolyte solution reaches 10-12%. These results justify working out a non-conventional ethylene glycol synthesis procedure, starting from a non-oil raw material.

Studiile efectuate asupra procesului de electrohidrodimerizare a formaldehidei au dus la concluzia că pe baza acestui proces electrochimic se poate elabora un procedeu neconvenţional de sinteză a etilenglicolului, pornind de la o materie primă nepetrolieră [1-3].

Din lucrarea precedentă [4] rezultă că hidroxidul de sodiu, utilizat ca electrolit-suport, nu intervine propriu-zis în reacţia de electrohidrodimerizare a formaldehidei la etilenglicol. El are în special rolul de a mări conductanţa soluţiei, deoarece mediul bazic necesar în procesul de electrohidrodimerizare se asigură prin alcanlinizarea soluţiei din vecinătatea catodului în urma desfăşurării reacţiilor de electrod.

Potenţialul de degajare a oxigenului în mediu alcalin fiind scăzut, s-ar putea creea impresia că într-un asemenea mediu la anod se degajă oxigen şi deci nu s-ar degrada substanţe organice. Totuşi, prin analiza gazelor rezultate în timpul electrolizei în mediu alcalin, a fost depistat foarte puţin oxigen şi în orice caz mult mai puţin decât corespunzător desfăşurării numai unei asemenea reacţii pe anod. Ca urmare, nici la o analiză superficială a situaţiei nu pare justificată utilizarea mediului alcalin pentru electrohidrodimerizarea formaldehidei la etilenglicol, deşi a fost propusă în literatură [1-3] şi încercată [4].

Utilizarea hidroxidului de sodiu ca electrolit-suport are însă multe dezavantaje. Astfel, faptul că o parte din formaldehidă este consumată în reacţia Cannizzaro, care are loc în masa soluţiei, face ca randamentul global de transformare a formaldehidei la etilenglicol să nu depăşească 55 %.

La fel, folosirea hidroxidului de sodiu ca electrolit-suport are drept consecinţă şi faptul că soluţiile de etilenglicol obţinute prin electrohidrodimerizarea formaldehidei nu pot fi supuse direct operaţiilor de distilare sau rectificare, deoarece prin încălzirea soluţiei şi prin concentrare în hidroxid se obţin produşi de condensare ai formaldehidei şi etilenglicolului. În mediu puternic alcalin s-a constatat şi o degradare accentuată a electrozilor din grafit, care duce, pe lângă consumul de electrozi, şi la mărirea distanţei între ei, implicit a tensiunii de lucru, ca şi la impurificarea soluţiilor obţinute.

Toate aceste dezavantaje lasă să se întrevadă că folosirea unui electrolit-suport neutru ar duce la îmbunătăţirea procesului de sinteză a etilenglicolului prin electrohidrodimerizare.

Barber a semnalat posibilitatea folosirii ca electroliţi a sărurilor de sodiu, potasiu, litiu sau tetraalchilamoniu, când randamentele de curent faţă de etilenglicolul obţinut prin electrohidrodimerizarea formaldehidei pot ajunge până la 78%, dar concentraţia etilenglicolului în soluţia rezultată nu depăşeşte 5 % [5].

Ing. NICOLAE VASZILCSIN, ing. CONSTANTIN DAMINESCU şi prof.dr.ing. IOAN RĂDOI, Universitatea Tehnică - Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială.

Scopul prezentei lucrări este de a determina condiţiile optime de desfăşurare a electrohidrodimerizării, folosind ca electrolit-suport clorura de sodiu, cea mai ieftină substanţă din cele propuse, dar să se obţină soluţii de etilenglicol mai concentrate decât cele menţionate în literatura de specialitate. Aceasta în condiţiile menţinerii randamentelor de curent la valori ridicate, în celule de electroliză necompartimentate, evitându-se astfel dezavantajele celulelor de electroliză cu compartimentele electrodice separate prin membrane sau diafragme.

Determinări experimentale

Pentru a evidenţia procesele, care au loc pe electrozii din grafit în timpul procesului de electrohidrodimerizare în soluţie de clorură de sodiu, s-au trasat voltamogramele ciclice cu ajutorul unui potenţiostat PS 3(RDG), echipat cu un generator de semnale Tacussel şi un înregistrator X-Y. Electrozii de lucru utilizaţi au fost confecţionaţi din grafit(sortimentul utilizat în electroliza clorurilor alcaline), cu secţiunea geometrică de 25 mm^2, iar contraelectrodul - din platină lucioasă cu suprafaţa de 30 mm^2. Potenţialul electrodului de lucru s-a măsurat faţă de un electrod saturat de calomel (ESC) prin intermediul unei capilare Luggin.

În vederea determinării condiţiilor optime de lucru în procesul de electrohidrodimerizare au fost efectuate sinteze preparative în diverse condiţii cu ajutorul instalaţiei descrise în lucrarea precedentă [4], cu menţiunea că au fost eliminate elementele de construcţie metalice pentru a evita impurificarea electrolitului. Drept criteriu de optimizare s-a folosit randamentul de curent şi de substanţă, cu referiri la tensiunea de lucru şi implicit la consumul de energie electrică pentru electroliză. În acest scop s-au folosit soluţii de formaldehidă tehnică în care s-au dizolvat diferite cantităţi de clorură de sodiu, urmărindu-se nu numai influenţa concentraţiei clorurii de sodiu asupra randamentului pentru formarea etilenglicolului, ci şi a diferitelor adaosuri. S-a insistat şi asupra influenţei impurităţilor prezente în clorura de sodiu tehnică (mai ales Ca^{2+} şi Mg^{2+}).

Determinările preparative au fost efectuate la temperaturi de 60 - 65^oC din motivele arătate [4]. După fiecare şarjă efectuată s-a inversat polaritatea electrozilor pentru activare, deoarece s-a constatat experimental că şi în cazul folosirii ca electrolit-suport a clorurii de sodiu randamentul de curent scade pe măsura creşterii cantităţii de electricitate, care trece prin celula de electroliză. Pentru verificarea reproductibilităţii datelor au fost efectuate 3 - 5 probe în aceleaşi condiţii de lucru.

Conţinutul în formaldehidă rămasă în soluţie după electroliză s-a determinat prin reacţia cu sulfit de sodiu, urmată de titrarea hidroxidului format în prezenţă de timolftaleină, iar conţinutul în etilenglicol s-a determinat gaz- cromatografic, pe o coloană cu VIOPOR B 55/90, temperatura în coloană 210^oC, temperatura la intrare 220 - 230^oC, debit gaz purtător (H_2)-75 mL/min.

Rezultate şi discuţii

În figura 1 este redată voltamograma ciclică obţinută în cazul folosirii ca electrolit a soluţiei apoase de clorură de sodiu 1 M. Polarizând anodic electrodul de lucru se ajunge la degajarea clorului (ramura 1 a curbei), întrucât suprapotenţialul de degajare a oxigenului pe grafit este mai mare decât cel al clorului, de exemplu la o densitate de curent de 10^4 A/m^2 depăşeşte 2 V [6]. La parcurgerea domeniului de potenţial de la valorile pozitive spre cele negative se obţine un pic catodic (2), corespunzător reducerii clorului format. La valori şi mai negative decât cele corespunzătoare reducerii clorului, are loc degajarea hidrogenului (ramura 3 a curbei), dar concomitent cu acest proces au loc şi reacţiile catodice de reducere a grupelor oxigenate de pe suprafaţa grafitului.

La introducerea unor cantităţi mici de formaldehidă în soluţia de clorură de sodiu (concentraţia formaldehidei în soluţia de electrolit 0,01 mol/L) se produce o depolarizare, faţă de cazul soluţiei de clorură de sodiu fără adaosuri, atât în domeniul anodic (curba 4), cât şi în cel catodic (curba 5), ceea ce înseamnă că la anod se va produce şi un alt proces decât oxidarea clorului, de exemplu oxidarea formaldehidei, iar la catod se va produce şi reacţia de reducere a formaldehidei concomitent cu degajarea hidrogenului. La creşterea concentraţiei formaldehidei în soluţia de electrolit , potenţialul catodului se deplasează spre valori negative, datorită procesului de adsorbţie chimică a moleculelor de formaldehidă, care blochează o parte din suprafaţa electrodului. Se ajunge astfel la potenţialul la care se produce reacţia de electrohidrodimerizare (curba 3).Cu creşterea concentraţiei formaldehidei se observă şi deplasarea potenţialului anodului spre valori pozitive (curba 7), proces datorat tot unor fenomene de adsorbţie a moleculelor substratului organic

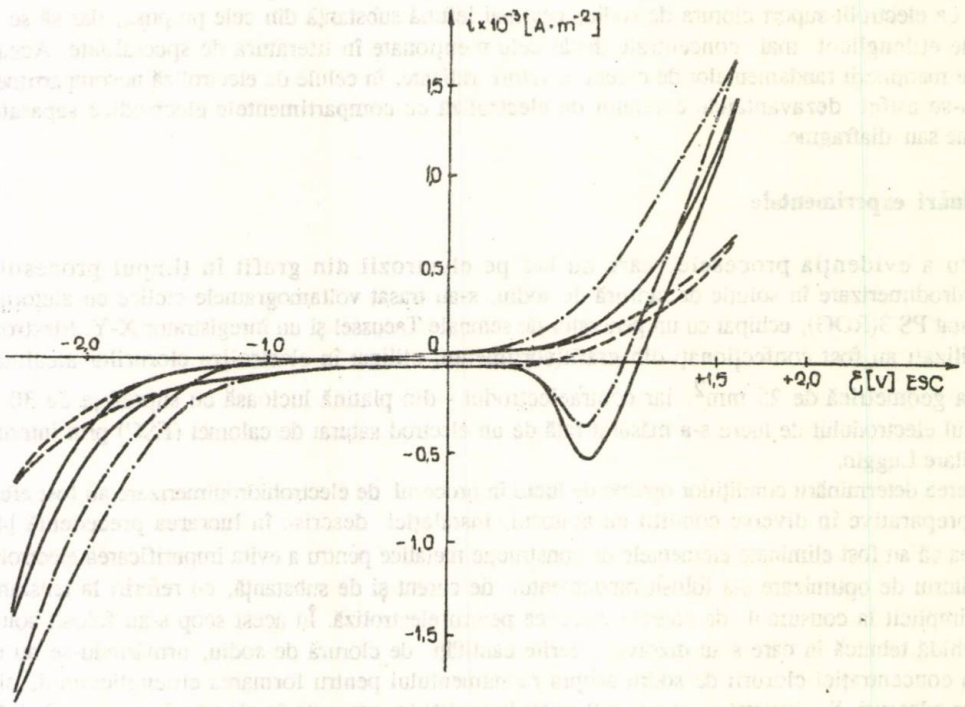


Fig.1 Voltamograme ciclice trasate pe electrod din grafit

pe suprafaţa electrodului; în acelaşi timp scade înălţimea picului de reducere a clorului, ca o consecinţă a scăderii ponderii reacţiei de degajare a clorului în procesul global, care are loc la anod. La concentraţii mari ale formaldehidei în soluţia de electrolit (de exemplu 37% CH_2O) şi la o densitate de curent potrivită, procesul de degajare a clorului este complet inhibat.

Experimental s-a constatat că, în cazul polarizării anodice, o comportare similară cu formaldehida o are metanolul şi etilenglicolul.

Faptul că etilenglicolul este oxidat la anod concomitent cu formaldehida şi metanolul, este cel puţin unul dintre factorii, care duc la scăderea randamentului de curent pentru formarea etilenglicolului pe măsura acumulării acestuia în soluţia de electrolit. Acesta este motivul principal pentru care procesul de electrohidrodimerizare nu poate fi condus până la epuizarea completă a formaldehidei şi îmbogăţirea corespunzătoare a soluţiei de etilenglicol.

Curbele de polarizare trasate nu dau decât informaţii calitative asupra proceselor, care au loc la electrozi. Cu certitudine se poate afirma că la anod are loc oxidarea moleculelor organice prezente în soluţia de electrolit : formaldehidă, metanol, etilenglicol, iar la catod are loc reacţia de electrohidrodimerizare, concomitent cu degajarea hidrogenului şi reducerea formaldehidei la metanol. Din această cauză, pentru determinarea ponderii reacţiei de electrohidrodimerizare în cadrul procesului global, precum şi a randamentului de curent faţă de etilenglicol, a fost necesară efectuarea sintezelor preparative.

În vederea stabilirii influenţei concentraţiei clorurii de sodiu în soluţia de electrolit asupra randamentului de curent şi de substanţă, s-au efectuat determinări la trei concentraţii diferite ale clorurii de sodiu : 30 g/L; 60 g/L şi 90 g/L, la o densitate de curent de 3000 A/m^2, pentru fiecare probă cantitatea de electricitate trecută prin celula de electroliză fiind de 289 500 C (3F).

În tabelul 1 sunt prezentate câteva date experimentale obţinute folosind ca electrolit-suport clorura de sodiu reactiv p.a., iar în tabelul 2 cele obţinute utilizând clorura de sodiu de uz alimentar.

Din datele prezentate în tabelele 1 şi 2 se observă că, în timp ce în cazul utilizării clorurii de sodiu p.a. concentraţia electrolitului-suport, în domeniul prezentat spre exemplificare, practic nu influenţează randamentele de curent şi de transformare, în cazul clorurii de sodiu de uz alimentar randamentele scad semnificativ la creşterea concentraţiei electrolitului-suport şi în general sunt mai mici decât în cazul clorurii de sodiu p.a. Această scădere poate fi explicată prin faptul că, pe măsura creşterii concentraţiei clorurii de

Tabelul 1

INFLUENŢA CONCENTRAŢIEI CLORURII DE SODIU P.A. ASUPRA RANDAMENTULUI DE CURENT ŞI DE TRANSFORMARE

Nr. crt.	Concentraţia NaCl, g/L	Randament de curent, %	Randament de transformare, %	Concentraţia EG în soluţie, %	Tensiunea de lucru, V	Consum specific de energie pentru electroliză, kWh/kg
1	30	70,4	58,9	11,5	5,7	7,0
2	60	69,8	58,6	11,0	4,8	5,9
3	90	68,9	57,7	10,3	4,4	5,5

Tabelul 2

INFLUENŢA CONCENTRAŢIEI CLORURII DE SODIU DE UZ ALIMENTAR ASUPRA RANDAMENTULUI DE CURENT ŞI DE TRANSFORMARE

Nr. crt.	Concentraţia NaCl, g/L	Randament de curent, %	Randament de transformare, %	Concentraţia EG în soluţie, %	Tensiunea de lucru, V	Consum specific de energie pentru electroliză, kWh/kg
1	30	62,3	55,7	10,3	5,7	7,9
2	60	57,8	53,5	9,4	4,7	7,0
3	90	53,5	47,8	8,7	4,4	7,1

Tabelul 3

INFLUENŢA ADAOSURILOR ÎN ELECTROLITUL-SUPORT ASUPRA RANDAMENTULUI DE CURENT ŞI DE TRANSFORMARE

Nr. crt.	Electrolitul-suport utilizat	Randament de curent, %	Randament de transformare, %	Concentraţia EG în soluţie, %
1.	Clorură de sodiu reactiv p.a.	70,4	58,9	11,5
2.	Clorură de sodiu purificată (pentru industria cloro-sodică)	74,0	63,1	12,1
3.	Clorură de sodiu reactiv + $CaCl_2$(2 g/L)	39,1	41,0	6,4
4.	Clorură de sodiu purificată + $CaCl_2$ (2 g/L)	42,7	43,2	6,7
5.	Clorură de sodiu reactiv + $MgCl_2$ (0,4 g/L)	77,4	63,8	12,6
6.	Clorură de sodiu purificată + $MgCl_2$ (0,4 g/L)	77,3	63,6	12,3
7.	Clorură de sodiu reactiv + $FeCl_2$ (0,2 g/L)	15,2	23,6	2,4
8.	Clorură de sodiu purificată + $FeCl_2$(0,2 g/L)	14,9	24,2	2,3
9.	Clorură de sodiu reactiv + $CaCl_2$(2 g/L) + $MgCl_2$(0,4 g/L)	49,2	55,7	8,0
10.	Clorură de sodiu purificată + $CaCl_2$(2 g/L) + $MgCl_2$(0,4 g/L)	49,5	54,9	8,1

sodiu de uz alimentar, creşte concentraţia impurităţilor introduse în soluţie, acestea stânjenind procesul de electrohidrodimerizare a formaldehidei. În scopul verificării acestei ipoteze, s-au efectuat determinări cu diferite sorturi de clorură de sodiu ca şi cu adaosuri de ioni de Ca^{2+}, Mg^{2+} şi Fe^{2+}, care de obicei sunt prezenţi în diversele tipuri de clorură de sodiu. Determinările au fost efectuate la concentraţii de 30 g/L ale electrolitului-suport. Rezultatele obţinute sunt prezentate în tabelul 3.

Contrar aşteptărilor, la utilizarea clorurii de sodiu purificate din industria cloro-sodică, atât randamentele de curent, cât şi cele de substanţă au fost mai mari decât cele obţinute în cazul clorurii de sodiu reactiv p.a. Întrucât clorura de sodiu purificată conţinea cantităţi mici de ioni Mg^{2+} şi Ca^{2+}, au fost efectuate probe sintetice pentru a determina influenţa acestora asupra eficienţei electrohidrodimerizării, precum şi influenţa ionilor Fe^{2+}, care pot fi prezenţi în soluţia de electrolit. S-a constatat că, în timp ce ionii Mg^{2+} au o influenţă benefică asupra electrohidrodimerizării, prezenţa ionilor Ca^{2+} sau Fe^{2+} inhibă acest proces.

Din galvanotehnică, este cunoscută influenţa ionilor Mg^{2+} în procesul de nichelare, care favorizează depunerea de depozite microcristaline. Această acţiune a ionilor Mg^{2+} a fost explicată prin aceea că în apropierea catodului, unde electrolitul devine alcalin, ca urmare a degajării hidrogenului, se realizează o adevărată diafragmă de hidroxid de magneziu. Aceasta împiedică pe de o parte scăderea în continuare a alcalinităţii lângă catod ca urmare a difuziunii şi convecţiei, iar pe de altă parte , prin împiedicarea migrării ionilor spre catod se măreşte polarizarea , ceea ce are ca efect formarea de noi germeni cristalini şi în consecinţă depozite cristaline.

Un efect asemănător, de menţinere a unui *p*H ridicat în jurul catodului se presupune că îl are adaosul ionilor Mg^{2+} şi în sinteza electrochimică a etilenglicolului. De menţionat este faptul că *p*H-ul ridicat în vecinătatea imediată a catodului, necesar decurgerii reacţiei de electrohidrodimerizare, nu poate aduce efectele negative ale unui electrolit alcalin în masa soluţiei (reacţia Cannizzaro, reacţii de condensare).

După cum se pare, din datele prezentate, concentraţia clorurii de sodiu nu influenţează semnificativ randamentul de curent ,dar are o influenţă mare asupra tensiunii de lucru, datorită dependenţei conductanţei specifice a soluţiei de concentraţia electrolitului - suport. Pentru a avea o imagine asupra acestei dependenţe s-a urmărit experimental variaţia conductanţei specifice a soluţiilor de electrolit funcţie de temperatură, la diferite concentraţii ale clorurii de sodiu. În determinările conductometrice s-a folosit formaldehidă 37 %, care avea 10% metanol pentru stabilizare. În figura 2 este redată variaţia conductanţei specifice a soluţiilor de electrolit funcţie de temperatură, la următoarele concentraţii ale clorurii de sodiu : 30 g/L; 60 g/L şi 90 g/L (respectiv curbele 1, 2 şi 3).

Se observă o creştere substanţială a conductanţei specifice odată cu creşterea temperaturii şi a concentraţiei electrolitului-suport. Întrucât mărirea conductanţei specifice duce la micşorarea tensiunii de lucru şi implicit a consumului specific de energie electrică pentru electroliză, rezultă că din acest punct de vedere procesul de electrohidrodimerizare ar trebui condus la temperaturi cât mai ridicate şi la concentraţii cât mai mari ale electrolitului suport, dar nu se recomandă să se lucreze la mai mult de 60 - 65°C, pentru a evita pierderile prin vaporizare ale metanolului şi prin antrenare a formaldehidei.

Referitor la concentraţia clorurii de sodiu în soluţia de electrolit, în ceea ce priveşte procesul de electrohidrodimerizare propriu-zis, utilizarea concentraţiilor ridicate ale electrolitului ar duce la scăderea consumului specific de energie electrică pentru electroliză, aşa cum rezultă din tabelele 1 şi 2. Această creştere nesemnificativă a randamentului de curent nu justifică însă utilizarea concentraţiilor ridicate de clorură de sodiu, datorită dificultăţilor de separare a acestuia din soluţiile rezultate la electroliză. Din acest motiv s-a preferat utilizarea unor soluţii de electrolit cu 30 g/L clorură de sodiu în sintezele electrochimice efectuate pentru determinarea influenţei densităţii de curent asupra randamentului de curent, precum şi variaţia acestuia în timpul electrolizei. Densitatea de curent este un parametru de mare importanţă pentru procesul de electrohidrodimerizare, atât prin influenţa pe care o poate avea asupra randamentului de curent şi de substanţă, cât şi asupra productivităţii celulei de electroliză. Întrucât experimental s-a constatat, că, în cazul utilizării clorurii de sodiu ca electrolit, procesul de degradare a electrozilor din grafit este practic

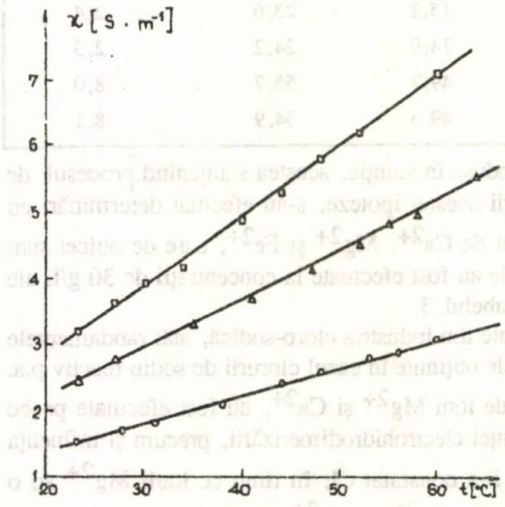


Fig.2. Variaţia conductanţei specifice a soluţiilor de formaldehidă funcţie de temperatura, la diferite concentraţii ale clorurii de sodiu

eliminat, electrohidrodimerizarea poate fi efectuată la densităţi de curent mai mari decât în cazul folosirii hidroxidului de sodiu ca electrolit-suport, ceea ce a permis ca determinările să poată fi efectuate până la densităţi de curent de 4000 A/m^2. S-a lucrat numai până la această valoare a densităţii de curent, deoarece la densităţi mai mari apar şi probleme de prelucrare a căldurii de reacţie datorate efectului Joule. Dat fiind faptul că suprafeţele electrozilor sunt egale, fapt impus de necesitatea schimbării polarităţii pentru activarea electrozilor, densitatea curentului la catod este egală cu densitatea curentului la anod.

Pentru stabilirea efectului densităţii de curent asupra randamentului de curent şi de substanţă, s-au efectuat sinteze preparative, trecând prin celula de electroliză o cantitate de electricitate de 1,5 F, rezultatele obţinute fiind redate în tabelul 4.

Din datele prezentate în tabelul 4 rezultă că, la densităţi de curent mici, randamentele de curent sunt relativ scăzute, ponderarea reacţiei de electrohidrodimerizare în cadrul procesului global ,care are loc pe catod, fiind mai mică.De altfel, densităţile de curent reduse nu pot asigura nici alcalinitatea necesară în vecinătatea catozilor pentru desfăşurarea reacţiei de electrohidrodimerizare. Pe măsura creşterii densităţii de curent, potenţialul catodului se deplasează spre valori negative şi este astfel favorizată reacţia de electrohidrodimerizare, randamentele de curent atingând valoarea maximă în jurul densităţii de 2000 A/m^2. La densităţi de curent mai mari se înregistrează o uşoară scădere a randamentului probabil, că, datorită degajării abundente a gazelor la electrozi este intensificat procesul de transport convectiv al moleculelor de etilenglicol din soluţie spre anod, unde suferă un proces de oxidare. Chiar dacă randamentele de curent se menţin la valori mari, nu este justificată conducerea procesului la densităţi de curent prea ridicate deoarece tensiunea de lucru creşte foarte mult, ceea ce înseamnă un consum suplimentar de energie electrică pentru electroliză. Astfel, aşa cum rezultă din tabelul 4, la mărirea densităţii de curent de la 1500 la 4000A/m^2, consumul specific de energie electrică pentru electroliză creşte de 1,5 ori.

Randamentele de curent şi de transformare se modifică în timpul electrolizei, aşa cum rezultă din datele prezentate în tabelul 5, obţinute la o densitate de curent de 3000 A/m^2.

La începutul electrolizei randamentul de curent este mare deoarece concentraţia formaldehidei este ridicată, procesul de electrohidrodimerizare nefiind limitat de etapa de transport a substratului organic din

Tabelul 4

VARIAŢIA RANDAMENTULUI DE CURENT ŞI DE SUBSTANŢĂ FUNCŢIE DE DENSITATEA DE CURENT

Nr. crt.	Densitate de curent, $A.m^{-2}$	Randament de curent, %	Randament de transformare a CH_2O, %	Tensiune de lucru, V	Consum de energie pentru electroliză, kWh/kg
1	1 000	56,5	34,5	3,9	6,0
2	1 500	79,7	44,1	4,3	4,7
3	2 000	86,1	51,3	4,6	4,6
4	2 500	83,8	51,2	5,2	5,4
5	3 000	77,4	51,2	5,7	6,4
6	4 000	75,0	45,7	6,4	7,4

Tabelul 5

VARIAŢIA RANDAMENTULUI DE CURENT ÎN CURSUL ELECTROLIZEI

Nr. crt.	Cantitate de electricitate $\cdot 10^{-5}$, C/L soluţie	Randament de curent, %	Randament de transformare, %	Concentraţia etilenglicolului, %
1	1	82,5	42,4	2,1
2	2	81,4	45,1	4,2
3	3	80,1	46,6	6,3
4	4	79,2	47,8	8,2
5	5	77,4	49,3	10,0
6	6	71,5	50,4	11,6
7	7	71,4	51,3	12,9
8	8	68,3	52,1	14,1
9	9	65,2	52,9	15,3

soluţie pe electrod. Pe de altă parte concentraţia etilenglicolului din soluţie fiind mică, degradarea pe anod are o pondere neînsemnată. În schimb randamentul de transformare al formaldehidei la etilenglicol este mai mic la începutul electrolizei, o parte din formaldehidă fiind oxidată la anod. Pe măsura creşterii cantităţii de electricitate, care trece prin celula de electroliză, randamentul de curent pentru formarea etilenglicolului scade datorită micşorării concentraţiei substratului organic în soluţia de electrolit, precum şi datorită intensificării procesului de degradare anodică a produsului util. Totodată, randamentul de transformare a formaldehidei la etilenglicol creşte, deoarece o cantitate din ce în ce mai mică de formaldehidă este implicată în procesul anodic.

Scăderea randamentului de curent în cursul electrolizei şi intensificarea procesului de degredare a etilenglicolului pe anod impun ca electrohidrodimerizarea să nu poată fi condusă până la epuizarea formaldehidei în soluţia de electrolit.

Similar situaţiei în care s-a folosit ca electrolit-suport hidroxidul de sodiu şi în cazul clorurii de sodiu calitatea soluţiilor de formaldehidă influenţează randamentele de curent şi de substanţă, atât prin concentraţia formaldehidei, cât şi prin conţinutul de metanol utilizat ca stabilizator. Astfel, dacă în locul soluţiei de formaldehidă 37% (cu 10 % metanol pentru stabilizare) se foloseşte soluţie de formaldehidă 43%(cu 10% metanol), randamentul de curent creşte de la 77,4 % la 85,2 %, gradul de transformare al formaldehidei crescând de la 51,2% la 53,3 %, în aceleaşi condiţii de lucru (3000 A/m^2, NaCl 30 g/L şi cantitatea de electricitate de 1,5F). Dacă însă se foloseşte o soluţie proaspătă de formaldehidă 43% (sub 1 % metanol), randamentul de curent ajunge la 88,3%, iar gradul de transformare a formaldehidei la etilenglicol creşte la 55,1 %. Acest avantaj al utilizării soluţiilor concentrate de formaldehidă cu conţinut cât mai redus de metanol nu poate fi valorificat decât dacă se dispune de o sursă de soluţii proaspete de formaldehidă, datorită instabilităţii în timp a acesteia.

Concluzii

Datele experimentale prezentate duc la concluzia că electrohidrodimerizarea formaldehidei la etilenglicol se poate face cu eficienţă mai ridicată, dacă hidroxidul de sodiu utilizat ca electrolit suport se înlocuieşte cu clorură de sodiu.

Un prim avantaj al utilizării clorurii de sodiu este faptul că procesul de degradare a electrozilor din grafit este practic eliminat, ceea ce permite ca electroliza să se conducă la densităţi de curent mult mai mari, mărindu-se astfel productivitatea celulei de electroliză.

Utilizarea clorurii de sodiu are de asemenea avantajul inhibării reacţiei Cannizzaro, care are loc în prezenţa hidroxidului de sodiu în soluţia de electrolit şi prin care o parte din formaldehidă este convertită la acid formic şi metanol.

Un alt avantaj este dat faptul că separarea etilenglicolului din soluţiile de electrolit, conţinând clorură de sodiu, este facilă, aceste soluţii putând fi încălzite şi concentrate fără ca formaldehida şi etilenglicolul să sufere reacţii de condensare.

Un avantaj major al utilizării clorurii de sodiu este creşterea randamentului de curent, care în condiţii optime poate depăşi 80%, consecinţa fiind reducerea consumului specific de energie.

Electrohidrodimerizarea formaldehidei la etilenglicol poate avea loc, dacă se utilizează ca electrolit-suport clorura de sodiu, în celule de electroliză necompartimentate la o densitate de curent de 2-3 kA/m^2, temperatura 60 - 70°C. În aceste condiţii randamentale de curent şi de transformare se menţin la valori ridicate. Concentraţia clorurii de sodiu în soluţia de electrolit se recomandă a fi 30 g/L, adaosul unor mici cantităţi de clorură de magneziu îmbunătăţind performanţele. De asemenea, folosirea soluţiilor de formaldehidă 43 % cu conţinut redus de metanol duce la mărirea randamentelor.

Nu în ultimul rând trebuie subliniat şi faptul că în condiţiile descrise se poate obţine o concentraţie de 10-12 % etilenglicol, faţă de circa 5% comunicat în literatură [5], cu menţinerea randamentelor de curent în jur de 80%.

Bibliografie

1. xxx Brevet SUA, 4 478 694/1984
2. WEINBERG, N.L., Stud.Org.Chem., **30**, 1987, p.414
3.xxx Brevet Germania, 3 018 844/1980
4. RĂDOI, I., DAMINESCU, C., MUSCA, G., VASZILCSIN, N. şi POPA, Z., Rev.Chim.(Bucureşti), **40**, nr.3, 1989, p.202
5.xxx Brevet SUA, 4 517 062/1985
6. ONICIU, L. şi CONSTANTINESCU, E., Electrochimie şi coroziune, Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1982, p.208

Intrat în redacţie : 6 V 1991

CRISTINA NAŞCU
TEOFIL FĂRCAŞ
GHEORGHE MARCU

Activatori utilizaţi în procesul de metalizare chimică a dielectricilor

I. Preparate de activare obţinute prin reducerea compuşilor de Pd(II) cu borohidrură de sodiu şi acid ascorbic

C.Z.: 66.022.372

This paper presents the research results concerning the activators prepared by Pd(II) reduction with sodium borohydride, respectively ascorbic acid in polyvinyl alcohol and polyethylene glycol - 600 media. Their stability, in time , correlated with the reduced palladium particle size was studied.
The surface-active agents influence upon the Pd(II) rate of reduction with ascorbic acid was studied as well.

Metodele de sensibilizare-activare a suprafeţelor dielectricilor în vederea metalizării chimice, prezentate în literatură, se referă în mare măsură la utilizarea clorurii stanoase în calitate de sensibilizator şi apoi a clorurii de paladiu ca activator, când Pd^{2+} este redus la paladiu metalic pe suprafaţa prelucrată.

Această metodă prezintă dezavantajul că pe suprafaţa de metalizat rămân uneori locuri goale nemetalizate, fenomen denumit "skip plating" (omiterea depunerii). Fenomenul este rezultatul unei adsorbţii sau reduceri inegale, ce lasă arii inactive sau mai puţin active, pe care ulterior nu se va mai obţine metalizare chimică.

Pentru a evita acest lucru s-a trecut la utilizarea activatorilor combinaţi, ce conţin compuşi de Sn-Pd, eliminându-se totodată faza de sensibilizare a procesului de metalizare chimică [1-18].

În afară de aceştia se pot folosi preparate de activare obţinute prin reducerea sării unui metal nobil cu un agent reducător oarecare într-un mediu, care să prevină aglomerarea particulelor libere de metal nobil. Este important ca particulele să nu se aglomereze, pentru că, dacă depăşesc o anumită mărime nu mai este posibilă adsorbţia lor superficială la substrat; pe de altă parte se separă precipitatul de metal nobil şi deci preparatul de activator devine inutilizabil [19].

Dintre sărurile de metale preţioase, se preferă cele de paladiu (atât din punct de vedere al rezultatelor obţinute, cât şi al preţului). În calitate de agenţi reducători se pot utiliza dimetilaminoboranii, borohidrura de sodiu, acidul ascorbic, triclorura de titan, hipofosfitul de sodiu, hidrazina.

Dintre agenţii organici capabili să împiedice aglomerarea particulelor de metal nobil formate, se menţionează acizii alchilnaftalensulfonici, precum şi sărurile lor de potasiu şi sodiu, polisorbat monooleatul, alcoolul polivinilic.

În lucrarea de faţă este prezentat un studiu al unor activatori obţinuţi în acest fel la Institutul de Chimie Cluj-Napoca.

Dr.chim. CRISTINA NAŞCU, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.
Fiz. TEOFIL FĂRCAŞ, Universitatea "Babeş - Bolyai", Cluj-Napoca. Facultatea de Biologie.
Prof.dr.chim. GHEORGHE MARCU, Universitatea "Babeş - Bolyai", Cluj-Napoca. Facultatea de Chimie Industrială.

Partea experimentală

S-au preparat două tipuri de activatori conţinând clorură de palaladiu şi borohidrură de sodiu, respectiv acid ascorbic ca agenţi reducători [20] :

I. Clorură de paladiu 0,2 g/l, acid oxalic 36 g/l, alcool polivinilic 0,2 g/l, borohidrură de sodiu ($NaBH_4$) 0,08 g/l, polietilenglicol 600 4 g/l.

II. Clorură de paladiu 0,34 g/l, acid clorhidric concentrat p.a. (37%) 1 ml/l, alcool polivinilic 0,34 g/l, acid ascorbic ($C_6H_8O_6$) 1 g/l.

Se procedează în felul următor : în circa 400 ml apă distilată se dizolvă la cald clorura de paladiu (şi acidul oxalic în cazul primului preparat). Acestei soluţii i se adaugă o soluţie de alcool polivinilic 0,5% (obţinută prin dizolvarea lui la fierbere) şi polietilenglicol 600 (10%) în cantităţi corespunzătoare. Separat, tot în circa 400 ml apă distilată se obţine soluţia conţinând reducătorul. În final se amestecă cele două soluţii şi se completează cu apă la un litru. Este important să se respecte ordinea de adăugare a reactivilor.

În vederea cunoaşterii dimensiunii, formei şi repartizării particulelor de paladiu redus din preparatele de activatori s-au efectuat determinări de microscopie electronică. S-a utilizat un microscop electronic BS-500 Tesla Cehoslovacia.Pentru unele determinări s-a folosit microscopul electronic BS-613 Tesla, care are o putere de rezoluţie mai mare. S-a utilizat microscopia prin transmisie, cât şi metoda replicilor. Ca suport s-au folosit plăcuţe de sticlă pentru microscopie de dimensiuni 75 x 25 x 1 mm, spălate în prealabil cu detergent, apoi cu apă distilată, menţinute în acid azotic concentrat timp de 2 h, iar în final spălate abundent cu apă distilată. Timpul de imersie în preparatele de activare este de 5 min. Replicile carbon de pe plăcuţele de sticlă imersate în preparate de activatori şi uscate s-au realizat cu un evaporator în vid Jeol J.E.E.-4B.

Procesele de formare a activatorilor şi de manifestare a activităţii lor catalitice s-au cercetat urmărind variaţia densităţii optice în timp [3], cu un fotocolorimetru $\phi \ni$ K-M, lucrându-se cu o cuvă cu l=3,055 mm, cu filtru galben.

În scopul studierii influenţei agenţilor superficial activi asupra preparatelor de activatori s-a urmărit reacţia Pd(II) cu acid ascorbic în prezenţa acestora. S-au folosit soluţii de clorură de paladiu şi acid ascorbic 0,1 M cu titru cunoscut, alcool polivinilic 10%, bromură de cetiltrimetilamoniu 10^{-2}%, laurilsulfat de sodiu 10^{-1}%, clorură stanoasă 1 M în HCl 3,5 M şi amestec de acizi HCl 2,4 M + $HClO_4$ 2,3 M. Concentraţia Pd(II) în timp s-a determinat în prezenţă de clorură stanoasă [21] . Temperatura a fost menţinuă constantă cu ajutorul unui ultratratermostatunui tip U 10. Vitezele de reacţie s-au determinat prin metoda tangentei, în momentul în care concentraţia ionilor de Pd(II) se reduce la jumătate.

Rezultate şi discuţii

Stabilitatea preparatului de activare obţinut prin reducerea Pd(II) cu borohidrura de sodiu

În figura 1 se prezintă dependenţa densităţii optice a preparatului de activare obţinut prin reducerea Pd(II) cu borohidrură de sodiu în mediu de alcool polivinilic, de timpul de păstrare şi de concentraţia clorurii de paladiu utilizate. Rezultate bune pentru metalizarea chimică ulterioară se obţin doar timp de 15-17 h pentru activatorul cu un conţinut mai mare de paladiu (curba 3); pentru ceilalţi timpii de utilizare sunt şi mai scurţi. Acest fapt este în concordanţă cu determinările de microscopie electronică conform cărora particulele de Pd redus cresc în timp (la 5 min de la preparare ≈ 0,0015 μm; la 100 min. de la preparare ele se unesc sub formă de bastonaşe cu lungimea de 0,1-0,2 μm şi lăţimea 0,075 μm). Temperatura favorizează creşterea particulelor de paladiu, după cum a fost observat când s-a lucrat la temperaturi de 50-70^{0}C.

Aglomerarea particulelor de paladiu redus face ca stabilitatea activatorului să scadă în timp , fapt pus în evidenţă de scăderea rapidă a densităţii optice.

Prin adaus de polietilenglicol 600, creşte şi stabilitatea preparatului de activator (fig.2). La o concentraţie în polietilenglicol 600 mai mare de 0,2%, deşi stabilitatea este mult mai crescută, nu se mai obţin rezultate corespunzătoare la metalizarea chimică ulterioară.

Scăderea densităţii optice în timp a acestor preparate este atribuită fenomenului de coagulare a particulelor de paladiu redus şi depunerea lui în final pe fundul vasului. Fenomenul este împiedicat de folosirea alcoolului polivinilic şi a polietilenglicolului, care nu permit aglomerarea particulelor de metal nobil format prin reducere.

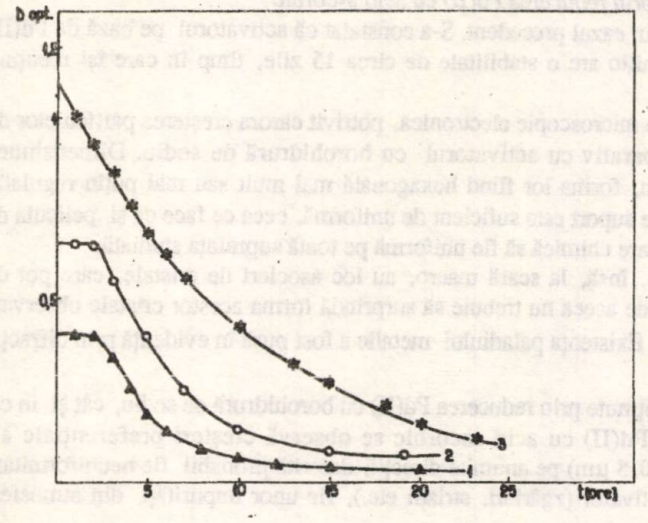


Fig.1. Variaţia densităţii optice în timp pentru preparatul de activare obţinut prin reducerea Pd(II) cu borohidrură de sodiu(concentraţia $PdCl_2$: *1* - 0,01%; *2* - 0,02%; *3* - 0,04%)

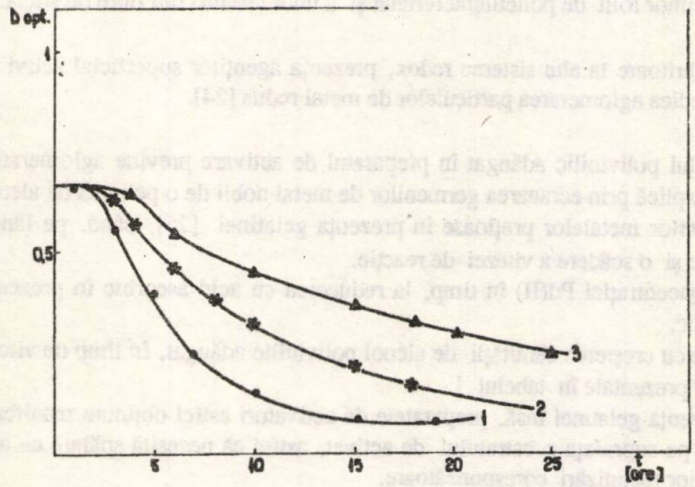


Fig.2. Variaţia densităţii optice în timp a preparatului de activare obţinut prin reducerea Pd(II) cu borohidrură de sodiu în funcţie de polietilenglicolul 600 adăugat ($PdCl_2$-0,02%; concentraţia de polietilenglicol 600 *1* - 0; *2*- 0,08%; *3*- 0,4%)

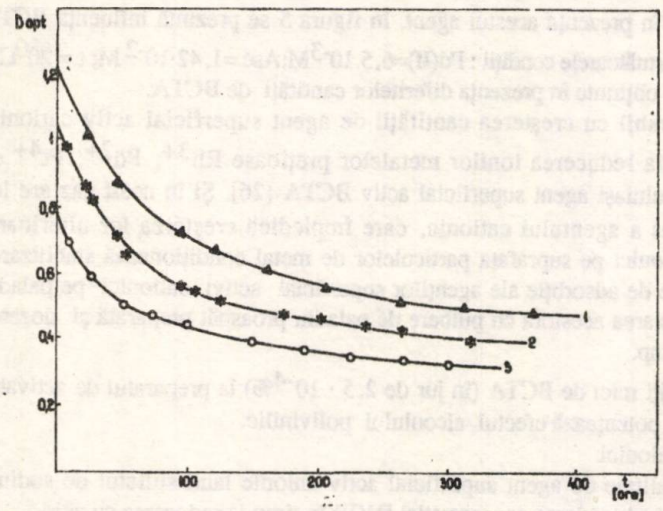


Fig.3. Variaţia densităţii optice în timp pentru activatorul pe bază de Pd(II) şi acid ascorbic ($PdCl_2$%; *1*-0,1; *2*-0,066; *3*- 0,033).....

Stabilitatea preparatului de activare obţinut prin reducerea Pd(II) cu acid ascorbic

Aceasta a fost studiată în acelaşi mod ca în cazul precedent. S-a constatat că activatorul pe bază de Pd(II) şi acid ascorbic în mediu de alcool polivinilic are o stabilitate de circa 15 zile, timp în care îşi menţine proprietăţile activatoare (fig.3).

Faptul este confirmat de determinările de microscopie electronică, potrivit cărora creşterea particulelor de paladiu în timp este mult încetinită comparativ cu activatorul cu borohidrură de sodiu. Dimensiunea particulelor este în acest caz 0,02-0,03 μm, forma lor fiind hexagonală mai mult sau mai puţin regulată. Repartizarea particulelor de paladiu redus pe suport este suficient de uniformă, ceea ce face ca şi pelicula de metal comun, obţinută ulterior prin metalizare chimică să fie uniformă pe toată suprafaţa studiată.

Paladiul cristalizează în sistemul cubic, însă, la scară macro, au loc asocieri de cristale, care pot da formele cele mai diferite de poliedre [22], de aceea nu trebuie să surprindă forma acestor cristale observate la microscop, care au secţiune hexagonală. Existenţa paladiului metalic a fost pusă în evidenţă prin difracţie de electroni.

Atât în cazul preparatelor de activatori obţinute prin reducerea Pd(II) cu borohidrură de sodiu, cât şi în cel al preparatelor obţinute prin reducerea Pd(II) cu acid ascorbic se observă creşteri preferenţiale ale particulelor de Pd redus (ajungând până la 0,5 μm) pe anumite direcţii, datorită probabil fie neuniformităţii sticlei ,pe care se depune preparatul de activator (zgârieri, striaţii etc.), fie unor impurităţi din atmosferă (praf etc.) care favorizează acest fenomen.

Preparatul de activare pe bază de Pd(II) şi acid ascorbic a fost utilizat la metalizarea chimică cu nichel a unor geamuri termoreflectante [23], a unor folii de polietilentereftalat şi a unor ţesături din fibre de sticlă.

Influenţa mediului de dispersie

Conform unor date de literatură referitoare la alte sisteme redox, prezenţa agenţilor superficial activi în mediul de reducere are rolul de a împiedica aglomerarea particulelor de metal redus [24].

1. Influenţa alcoolului polivinilic

După cum a fost menţionat, alcoolul polivinilic adăugat în preparatul de activare previne aglomerarea particulelor de metal. Fenomenul se explică prin ecranarea germenilor de metal nobil de o peliculă de alcool polivinilic ca şi în cazul reducerii ionilor metalelor preţioase în prezenţa gelatinei [25], când, pe lângă creşterea perioadei de inducţie, are loc şi o scădere a vitezei de reacţie.

În figura 4 se prezintă scăderea concentraţiei Pd(II) în timp, la reducerea cu acid ascorbic în prezenţa diferitelor cantităţi de alcool polivinilic.

Perioada de inducţie a reacţiei creşte cu creşterea cantităţii de alcool polivinilic adăugat, în timp de viteza de reacţie scade mult, conform datelor prezentate în tabelul 1.

S-au făcut unele încercări şi în prezenţa gelatinei însă, preparatele de activatori astfel obţinute manifestă tendinţa de a forma depozite aderente pe suprafaţa substratului de activat, astfel că necesită spălare cu apă fierbinte şi nu totdeauna se obţin ulterior metalizări corespunzătoare.

2.Influenţa agenţilor superficial activi cationici

În calitate de agent cationic s-a utilizat bromura de cetiltrimetilamoniu $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$(BCTA). S-a studiat reducerea Pd(II) cu acid ascorbic în prezenţa acestui agent. În figura 5 se prezintă influenţa BCTA asupra reducerii Pd(II) cu acid ascorbic în următoarele condiţii : Pd(II)=6,5.10^{-3}M;Asc =1,42·10^{-2} M; t = 20^0C.

În tabelul 2 se indică vitezele de reacţie obţinute în prezenţa diferitelor cantităţi de BCTA.

Se constată că viteza scade considerabil cu creşterea cantităţii de agent superficial activ cationic. Fenomenul este similar celui observat la reducerea ionilor metalelor preţioase Rh^{3+}, Pd^{2+}, Pt^{4+} cu hidrogen în soluţii apoase în prezenţa aceluiaşi agent superficial activ BCTA [26]. Şi în acest caz are loc adsorbţia pe germenii de paladiu redus a agentului cationic, care împiedică creşterea lor ulterioară. Adsorbţia agenţilor superficial activi cationici pe suprafaţa particulelor de metal condiţionează stabilizarea solurilor coloidale de metale. Fenomenele de adsorbţie ale agenţilor superficial activi cationici pe paladiu redus au fost puse în evidenţă prin contactarea acestora cu pulbere de paladiu proaspăt preparată şi dozarea agentului superficial activ din timp în timp.

S-a evidenţiat că adăugarea unei cantităţi mici de BCTA (în jur de 2,5 · 10^{-4}%) la preparatul de activator pe bază de Pd(II) şi acid ascorbic studiat potenţează efectul alcoolului polivinilic.

3. Influenţa agenţilor superficial activi anionici

Pentru experimentări s-a utilizat în calitate de agent superficial activ anionic laurilsulfatul de sodiu , $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$. Curbele reprezentând scăderea concentraţiei Pd(II) în timp la reducerea cu acid

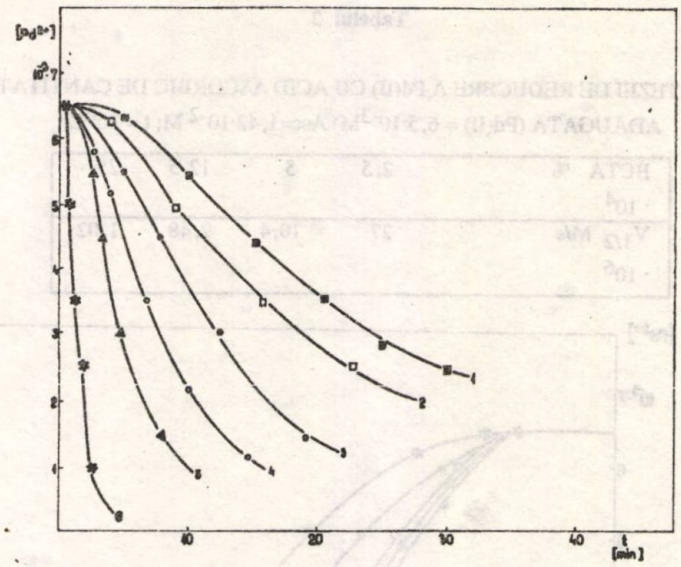


Fig.4. Influenţa alcoolului polivinilic asupra vitezei de reducere a Pd(II) cu acid ascorbic (Pd(II)= 6,5 . 10^{-3}M; Asc=1,42 . 10^{-2} M; t =30^{0}C); Alcool polivinilic%: *1*-12,5 · 10^{-2}; *2* - 7,5 · 10^{-2}; *3* - 3,75 · 10^{-2}; *4* - 1,25 · 10^{-2}; *5* - 0,625 · 10^{-2};*6* - 0

Tabelul 1

DEPENDENŢA VITEZEI DE REDUCERE A Pd(II) CU ACID ASCORBIC, DE CANTITATEA DE ALCOOL POLIVINILIC ADĂUGATĂ (Pd(II)=6,5 · 10^{-3} M; Asc = 1,42 · 10^{-2} M; t = 30^{0}C)

Alcool polivinilic % · 10^6	12,5	7,5	3,75	1,25	0,625	0
$V_{1/2}$ M/s · 10^6	2,34	3,02	5,23	8,04	16	41

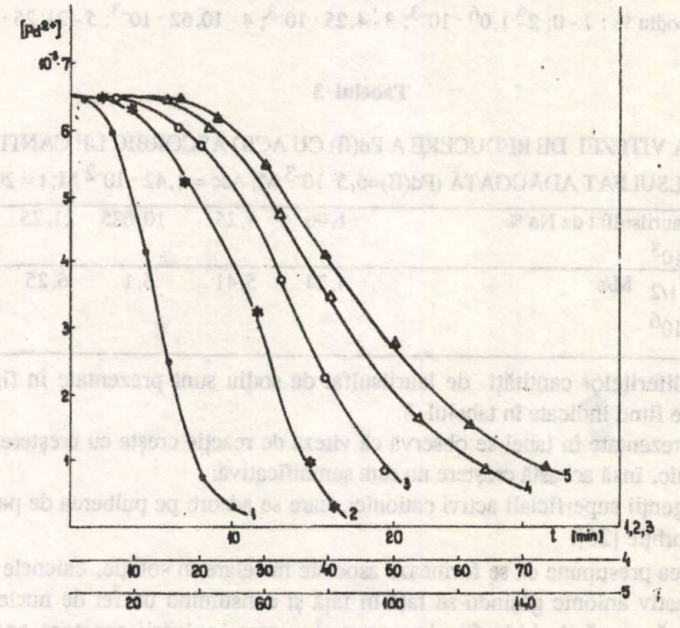


Fig.5. Influenţa BCTA asupra reducerii Pd(II) cu acid ascorbic (BCTA %: *1* - 2,5·10^{-4}; *2* -5·10^{-4}; *3* -7,5·10^{-4}; *4* -12,5·10^{-4}; *5* - 25· 10^{-4})

Tabelul 2

DEPENDENŢA VITEZEI DE REDUCERE A Pd(II) CU ACID ASCORBIC DE CANTITATEA DE BCTA ADĂUGATĂ ($Pd(II) = 6,5 \cdot 10^{-3}$M) $Asc = 1,42 \cdot 10^{-2}$ M; $t = 20^0$C)

BCTA %	2,5	5	12,5	25
$\cdot 10^4$				
$V_{1/2}$ M/s	27	10,4	2,48	1,02
$\cdot 10^6$				

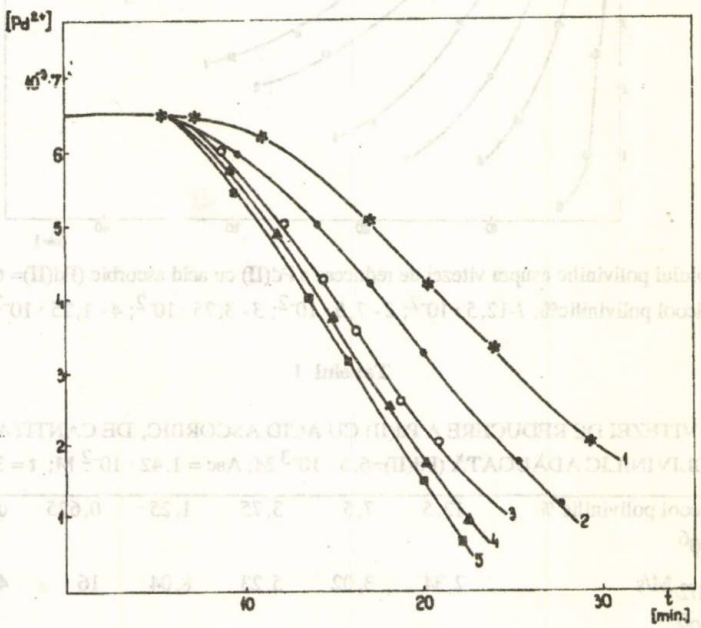


Fig.6. Influenţa laurilsulfatului de sodiu asupra reducerii Pd(II) cu acid ascorbic ($PD(II) = 6,5 \cdot 10^{-3}$ M; $Asc = 1,42 \cdot 10^{-2}$ M; $t = 20^0$C; laurilsulfat de sodiu % : *1* - 0; *2* - $1,0^6 \cdot 10^{-3}$; *3* - $4,25 \cdot 10^{-3}$; *4* - $10,62 \cdot 10^{-3}$; *5* - $21,25 \cdot 10^{-3}$

Tabelul 3

DEPENDENŢA VITEZEI DE REDUCERE A Pd(II) CU ACID ASCORBIC DE CANTITATEA DE LAURILSULFAT ADĂUGATĂ ($Pd(II) = 6,5 \cdot 10^{-3}$ M; $Asc = 1,42 \cdot 10^{-2}$ M; $t = 20^0$C)

Laurilsulfat de Na %	1,06	4,25	10,625	21,25
$\cdot 10^3$				
$V_{1/2}$ M/s	4,24	5,41	6,1	6,25
$\cdot 10^6$				

ascorbic în prezenţa diferitelor cantităţi de laurilsulfat de sodiu sunt prezentate în figura 6, vitezele de reacţie corespunzătoare fiind indicate în tabelul 3.

Examinând datele prezentate în tabel se observă că viteza de reacţie creşte cu creşterea cantităţii de agent superficial activ anionic, însă această creştere nu este semnificativă.

Spre deosebire de agenţii superficiali activi cationici, care se adsorb pe pulberea de paladiu redus, agenţii anionici nu suferă adsorbţie [26].

În acest caz s-ar putea presupune că se formează asociate micelare în soluţie, catenele de hidrocarbură ale agentului superficial activ anionic găsindu-se faţă în faţă şi constituind un fel de nucleu. Înspre exteriorul nucleului se orientează grupările hidrofile ionogene. În urma ionizării acestora apare stratul Stern în interiorul căruia se concentrează ionii de metal, în cazul nostru paladiu. Aceştia, aflându-se grupaţi, vor reacţiona mai rapid cu reducătorul, explicându-se astfel creşterea uşoară a vitezei de reacţie cu creşterea cantităţii de agent superficial activ prezent în mediul de reacţie.

Particulele de metal redus obţinute în aceste condiţii au dimensiuni mai mari decât cele obţinute în absenţa agentului superficial activ anionic. S-a determinat prin microscopie electronică, că în absenţa agenţilor superficial activi, se obţin pulberi de paladiu cu dimensiuni de 0,1-0,5 μm. În prezenţa laurilsulfatului de sodiu, dimensiunea particulelor este de 2-3 μm, iar în prezenţa bromurii de cetiltrimetilamoniu şi a alcoolului polivinilic de 0,01-0,03 μm, ceea ce explică şi proprietăţile de activare ale acestor preparate.

Concluzii

1. Studiul stabilităţii preparatelor de activare în timp a dus la concluzia că activatorul pe de bază Pd(II) şi acid ascorbic îşi manifestă proprietăţile activatoare timp de aproximativ 15 zile, faţă de 15-17 h în cazul preparatului obţinut prin reducerea Pd(II) cu borohidrură de sodiu.

Acest fapt este confirmat şi de determinările de microscopie electronică potrivit cărora preparatele de activare pe bază de Pd(II) şi acid ascorbic sunt formate din particule de paladiu cu dimensiuni de 0,02-0,03μm, care nu cresc sensibil în timp, în contrast cu cele pe bază de Pd(II) şi borohidrură de sodiu a căror particule se unesc iute în timp, formând agregate (deja la 100 min de la preparare dimensiunea particulelor ajunge la aproximativ 0,1μm). Forma particulelor este hexagonală.

2. Alcoolul polivinilic prezent în sistem împiedică creşterea şi aglomerarea particulelor de Pd redus, fapt dovedit prin măsurarea vitezelor de reacţie când se constată o scădere a acestora cu creşterea cantităţii de alcool polivinilic adăugat.

3. S-a stabilit că adaosul de polietilenglicol 600 la preparatele de activare le măreşte stabilitatea.

4. În prezenţa agenţilor superficial activi cationici viteza reacţiei de reducere a Pd(II) cu acid ascorbic scade, pe când în cazul celor anionici creşte uşor.

Bibliografie

1. SHIPLEY, C.R., Brevet SUA, nr.3, 011,020, 1961
2. KUDRIATSEV, N.T., GOLOVCHANSKAIA, R.G., KOKAREV, G.A., KOKAREVA, Z.N. şi TIHONOV, A.P., Zhur. Prikl. Him., **49**, 1976, p.1146
3. GOLOVCHANSKAIA, R.G., KUDRIATSEV, N.T., KOKAREV, G.A., KOKAREVA, Z.N., TIHONOV, A.P. şi KOZLOVA, N.V., Zhur.Prikl.Khim., **49**, 1976, p.1524
4. RANTELL, A. şi HOLTZMAN, M.A., Plating, **61**, 1974, p.326
5. MATJEVIC, E., Plating, **61**, 1974, p.10
6. COHEN, R.L. şi WEST, R.W., Plating, **61**, 1974, p.1053
7. PETROW, C., ENTCHEVA, M. şi LIRKOV, H., Metalloberflaeche, **33**, nr.2, 1979, p.68
8. ZAYATS, A.I., SHABANOV, U.F. şi PSAREVA, T.S., Zashch.Met., **12**, nr.2, 1976, p.211
9. GULLA, M., Brevet SUA, nr.4,061,588, 1977
10. GULLA, M. şi COULAN, W.A., Brevet Ger.Offen., nr.2,462,584, 1978
11. ZEBLISKY, R.J., Brevet Ger.Offen, nr.2,742,777, 1978
12. WARTUSCH, J., Brevet Ger, Offen., nr.2,818,489, 1979
13. FELDSTEIN, N., Brevet SUA, nr.4,181,759, 1980
14. JAMESON, M.N. şi KNELIK, G.A., Brevet SUA, nr.4,180,480, 1979
15. JAMESON, M.N. şi KLICKER, J.D., Brevet Ger.Offen, nr.2,639,797, 1977
16. POSKANZER, A.M. şi GARDNER, R.M., Plat.Finish, **67**, nr.4, 1980, p.38
17. SVENDSEN, L.G., OSAKA, T. şi SAWAI, H., J.Electrochem.Soc., **130**, nr.11, 1983, p.2252
18. HOLTZMAN, A. şi RELIS, J., Brevet SUA nr.4,790,912, 1988
19. KADISON, L.A. şi MAGUIRE, E., Brevet SUA, nr.4,004,051, 1977
20. NAŞCU, C., Teză de doctorat, Institutul de Chimie Cluj-Napoca, 1983, p.86
21. AYRES, G. şi ALSOP, J., Analyst.Chem., **31**, 1959, p.1135
22. MARCU, G., BREZEANU, M., BÂTCĂ, A., BEJAN, C. şi CĂTUNEANU, R., Chimie Anorganică, Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981, p.209
23. MARCU, G., NAŞCU, C., MICLEA, V., POP, G., POP, I. şi MOLDOVAN, M., Brevet RSR nr.83953, 1984
24. FELDSTEIN, N., Brevet SUA nr.4,224,178, 1980
25. MARCU, G., POP, G., NAŞCU, C., POP, I. şi MORAR, G., Rev.Roum. Chim.., **24**, 1979, p.411
26. LISICIKIN, G.U., YUFFA, A.Ya şi ILINCIAGAŞVILI, U.Yu., Zhur.Fiz.Khim., **50**, 1976, p.2139

Intrat în redacţie : 26 VIII 1991

NICOLAE SPĂTARU

Optimizarea grosimii stratului electrocatalitic de Co_3O_4 necesar pentru activarea unor anozi

C.Z.: 541.128

The possibility to determine the optimum quantity of oxide electrocatalyst, having spinelic structure, necessary to activate some stable-size electrodes, is presented. The necessity to establish the electrocatalyst film optimum thickness is due to the spinelic oxides higher resistivities.

The electrochemical performances of the titanium electrodes activated with Co_3O_4, were deduced from the polarization curves. The resistive D.C. voltage drop introduced in the electrolysis cell by the oxide layers deposited on the metallic support, were determined by the interruption method. Starting from these results, the optimum oxide quantity that, deposited on the electrode, renders it satisfactory electrochemical proprieties for the chloride ions discharge reaction, without exagerated electric power consumptions, could be established.

Utilizarea pe scară tot mai largă a proceselor electrocatalitice a făcut necesară obţinerea unor materiale noi cu activitate catalitică ridicată şi cu un preţ cât mai scăzut. Pe această linie se înscriu cercetările întreprinse în vederea realizării unor anozi la care pelicula electroactivă să nu conţină oxizi ai metalelor nobile [1-3]. S-a ajuns astfel la concluzia că pentru înlocuirea RuO_2 utilizat în prezent la activarea anozilor din industria clorosodică varianta cea mai promiţătoare o constituie electrozii de titan acoperiţi cu un strat de oxizi cu structură spinelică pe bază de Co_3O_4.Pentru evitarea oxidării substratului de titan în timpul funcţionării s-a găsit necesară protejarea acestuia prin aplicarea pe suprafaţa metalului, înaintea stratului activ de Co_3O_4, a unui strat protector format dintr-un amestec de SnO_2 şi Sb_2O_3. Anozii astfel obţinuţi au performanţe destul de bune pentru reacţia de descărcare a ionului clorură [4]. Activitatea electrocatalitică, stabilitatea termodinamică, precum şi costul relativ scăzut recomandă Co_3O_4 ca pe un posibil material , ce ar putea înlocui (cel puţin parţial) RuO_2 la activarea anozilor pentru industria clorosodică.

S-a arătat de asemenea [5] că oxidul de cobalt utilizat ca electrocatalizator este un material semiconductor de tip "p" cu concentraţie de purtători relativ mare fapt, ce îl recomandă pentru posibila sa utilizare ca suport pentru reacţiile de oxidare anodică.

Cu toate acestea oxizii spinelici prezintă şi unele dezavantaje dintre care cele mai importante par a fi : suprafaţa specifică nu prea mare şi rezistivitatea destul de ridicată [6]. Suprafaţa specifică a anozilor activaţi cu Co_3O_4 poate fi mărită prin creşterea cantităţii de material electroactiv depus pe unitatea de suprafaţă [4], ceea ce conduce evident şi la o mai mare fiabilitate a electrozilor. Pe de altă parte o grosime prea mare a stratului de Co_3O_4 depus pe suportul de titan se traduce (datorită rezistivităţii relativ ridicate a oxizilor spinelici) într-o creştere a rezistenţei celulei de electroliză şi deci într-un consum sporit de energie. Apare aşadar necesitatea stabilirii grosimii optime a stratului de electrocatalizator, care să prezinte performanţe electrochimice maxime fără a conduce la un consum exagerat de energie electrică. Determinarea cantităţii optime de electrocatalizator spinelic, ce urmează a fi depus pe suportul de titan în procesul de activare a anozilor, se poate face numai cunoscând căderea ohmică pe acest strat oxidic.

Dr.chim. NICOLAE SPĂTARU, Academia Română - Bucureşti. Institutul de Chimie Fizică.

Determinarea căderilor ohmice apărute în măsurătorile electrochimice

Este cunoscut faptul că măsurătorile electrochimice sunt adesea afectate de erori datorită "căderilor ohmice", termen ce se referă de obicei la valoarea rezistenţei electrice apărute între suprafaţa electrodului de lucru şi electrodul de referinţă.

Noţiunea de "cădere ohmică de potenţial" nu implică în nici un fel o supratensiune şi nu poate fi riguros considerată ca făcând parte din "polarizare ", care este definită ca diferenţa dintre potenţialul electrodului la trecerea unei densităţi de curent "i" şi cel în absenţa curentului. Cu toate acestea având în vedere că noţiunea de "polarizare este mai largă şi definiţia nu precizează cauzele apariţiei sale, de multe ori se obişnuieşte a se considera căderea ohmică drept o "polarizare de rezistenţă". Aceasta nu exercită nici o influenţă asupra tipului sau vitezelor reacţiilor electrochimice de la electrod manifestându-se în afara stratului dublu.

Micşorarea efectului căderilor ohmice asupra rezultatelor măsurătorilor electrochimice se face de obicei prin utilizarea unei capilare Luggin. Cu toate acestea în cazul în care se lucrează la densităţi de curent însemnate, sau când între vârful capilarei Luggin şi suprafaţa electrodului de lucru apar rezistenţe mari este necesară corectarea rezultatelor obţinute prin măsurarea sau calcularea căderilor ohmice.

Una dintre cele mai cunoscute metode utilizate pentru determinarea căderilor ohmice o constituie metoda "întreruperii". Teoria metodei este destul de simplă şi se bazează pe faptul că polarizarea datorată căderii ohimice apare şi dispare imediat la aplicarea sau întreruperea curentului prin celulă, pe când supratensiunea reală se stabilizează după un anumit interval de timp. Măsurătorile constau în aplicarea unor impulsuri de curent între electrodul de lucru şi cel auxiliar şi înregistrarea diferenţei de potenţial ce apare între electrodul de lucru şi cel de referinţă.

În figura 1 este prezentată atât forma semnalului de curent aplicat, cât şi aceea a semnalului de potenţial înregistrat.

Impulsurile se aplică pornind de la curentul zero, având de a face deci cu o întrerupere periodică a curentului , ce trece prin celulă. Efectuând măsurători pentru mai multe densităţi de curent "*i*" şi reprezentând grafic căderea ohmică (*iR*) în funcţie de *i* se obţine o dreaptă ce trece prin origine a cărei pantă este egală cu rezistenţa (*R*) cuprinsă între suprafaţa electrodului de lucru şi vârful capilarei Luggin.

Pentru evaluarea căderilor ohmice mai poate fi utilizată, pe lângă metoda experimentală expusă şi o metodă matematică. Aceasta are avantajul că permite prelucrarea unor curbe de polarizare trasate în condiţii obişnuite fără a necesita deci măsurători suplimentare. Metoda a fost aplicată cu succes în studiul unor reacţii, ce au loc pe electrozi metalici [7].

Presupunând astfel că reacţia de studiat este descrisă de o ecuaţie Tafel modificată de tipul :

$$\eta = a + b \log i + iR \qquad (1)$$

se pot determina prin regresie liniară parametrii *a, b* şi *R*.

Punând condiţia ca diferenţa dintre valoarea determinată experimental a supratensiunii şi aceea dată de ecuaţia (1) să fie minimă se obţine :

$$\Sigma(\eta - a - b \log i - iR)^2 = \text{minim} \qquad (2)$$

Relaţia (2) se traduce desigur prin anularea derivatelor parţiale ale termenului $\Sigma(\eta - a - b \log i - iR)^2$ în raport cu *a, b* şi *R* conducând la următorul sistem de ecuaţii :

$$na + b\sum_1^n \log i + R\sum_1^n i - \sum_1^n \eta = 0 \qquad (3)$$

$$a\sum_1^n \log i + b\sum_1^n \log^2 i + R\sum_1^n i \log i - \sum_1^n \eta \log i = 0 \qquad (4)$$

$$a\sum_1^n i + b\sum_1^n i \log i + R\sum_1^n i^2 - \sum_1^n i\eta = 0 \qquad (5)$$

în care "*n*" reprezintă totalitatea perechilor de valori experimentale $i - \eta$.

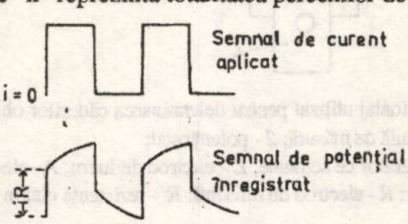


Fig.1.Principiul determinării căderilor ohmice prin "metoda întreruperii"

Rezolvarea sistemului s-a făcut cu ajutorul calculatorului punându-se la punct un program, care permite ca, pornind de la valorile i -η determinate experimental, să se găsească rapid valoarea rezistenţei necompensate "R" corectându-se astfel curbele de polarizare.

Având la bază o ecuaţie de tip Tafel (1) este evident că metoda poate fi folosită numai în cazul unor procese electrochimice, la care viteza globală este controlată de procesul de transfer de sarcină.

Partea experimentală

Electrozii confecţionaţi din titan au fost acoperiţi cu un strat de $SnO_2 + Sb_2O_3$ şi activaţi cu Co_3O_4, peliculele oxidice fiind realizate prin descompunerea termică a unor soluţii apoase [4].

Măsurătorile au fost efectuate într-o soluţie de NaCl 5M la temperatura de 80^0C într-o celulă din sticlă prevăzută cu manta de termostatare ca aceea prezentată în figura 2.

Curbele de polarizare au fost trasate cu ajutorul unui potenţiostat Tacussel PRT 20-2X prevăzut cu un voltmetru digital, potenţialul electrodului de lucru fiind măsurat faţă de un electrod de calomel saturat.

Căderile ohmice au fost determinate cu un montaj ca acela din figura 3, alcătuit dintr-un potenţiostat Wenking HP 72 (utilizat ca galvanostat), un generator de semnale Tacussel GSTP şi un osciloscop cu remanenţă Tektronix 7613.

Rezultate şi discuţii

Pentru determinarea cantităţii optime de oxid necesar la activarea anozilor s-au studiat mai mulţi electrozi acoperiţi cu diverse cantităţi de Co_3O_4 cuprinse între 3,3 şi 13,2 mg/cm^2. Studiul cinetic al reacţiei de descărcare a ionilor clorură s-a făcut prin interpretarea curbelor de polarizare. S-a demonstrat că degajarea clorului pe astfel de electrozi se produce printr-un mecanism, în care reacţia rapidă de transfer de sarcină este urmată de desorbţia electrochimică lentă [4]. Rezultatele, ce au condus la elucidarea acestui mecanism, au fost obţinute desigur prin corectarea curbelor potenţiostatice, corectare ce a avut ca scop eliminarea efectelor căderilor ohmice.

În figura 4 sunt prezentate datele obţinute în urma determinării căderilor ohmice prin "metoda întreruperii" pentru electrozii de titan acoperiţi cu 3,3 (I), 6,6(II), 8,5(III) şi 13,2 (IV) mg/cm^2 Co_3O_4.

S-a stabilit [5] că grosimea stratului de soluţie cuprins între vârful capilarei Luggin şi suprafaţa oxidului nu are o contribuţie importantă la căderea ohmică din celula de măsură, hotărâtoare fiind grosimea stratului de oxid depus pe suportul de titan. De aceea se poate considera că variaţia căderii ohmice pentru electrozii de tip I, II, III şi IV se datoreşte numai cantităţii diferite de oxid depusă pe suport.

Din datele prezentate în figura 4 (care reprezintă media rezultatelor experimentale obţinute pentru mai mulţi electrozi de acelaţi tip) se obţin următoarele valori pentru rezistenţa necompensată : R_I=0,47Ω, R_{II}=0,50Ω,

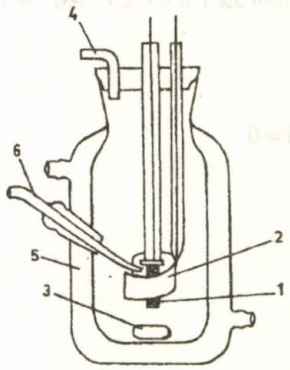


Fig.2.Celula de măsură : *1* - electrod de lucru; *2* - electrod auxiliar din Pt; *3* - agitator magnetic; *4* - orificiu pentru evacuarea gazelor; *5* - manta pentru termostatare; *6* - capilară Luggin

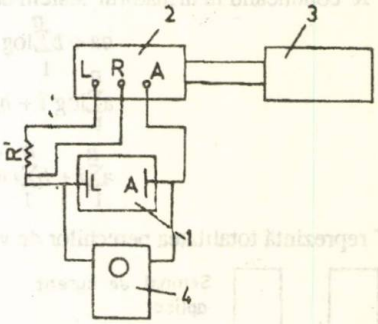


Fig.3.Montaj utilizat pentru determinarea căderilor ohmice : *1* - celulă de măsură; *2* - potenţiostat; *3* - generator de semnale; *L* - electrod de lucru; *A* -electrod auxiliar; *R* - electrod de referinţă; *R'* - rezistenţă etalon

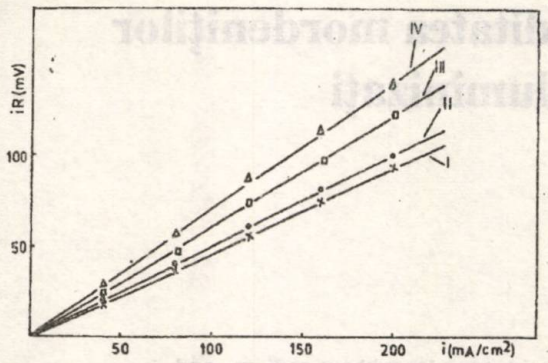


Fig.4. Determinarea căderilor ohmice pentru electrozii de titan acoperiţi cu diverse cantităţi de Co_3O_4 : I-3,3; II-6,6; III-8,5 şi IV-13,2 mg/cm^2 Co_3O_4

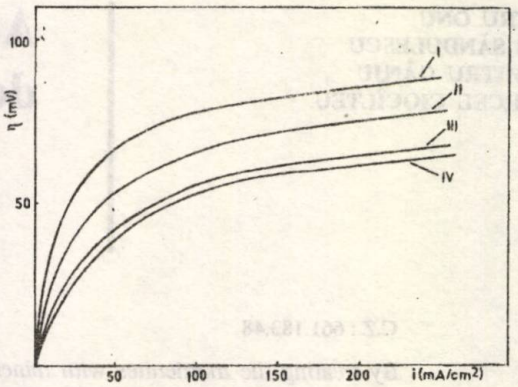


Fig.5. Curbe de polarizare pentru electrozii de titan acoperiţi cu diverse cantităţi de Co_3O_4 corectate prin eliminarea efectului căderii ohmice: I-3,3;II-6,6;III-8,5 şi IV-13,2 mg/cm^2 Co_3O_4

$R_{III} = 0,62\Omega$, şi $R_{IV} = 0,70\Omega$.

Prin aplicarea asupra perechilor de valori experimentale i-η ale metodei de calcul descrise se găsesc:R_I=0,51±0,04Ω, $R_{II} = 0,59\pm0,05\Omega$, $R_{III} = 0,65\pm0,03\Omega$ şi $R_{IV} = 0,72\pm-0,03\Omega$. Se observă o bună concordanţă între valorile experimentale şi cele calculate ale rezistenţelor.

Curbele de polarizare pentru tipurile de electrozi studiaţi, corectate prin eliminarea efectelor căderii ohmice sunt prezentate în figura 5. Prin compararea acestor curbe rezultă că o creştere a cantităţii de oxid depus pe electrod conduce la o micşorare a supratensiunii necesare pentru reacţia de descărcare a ionilor clorură. Îmbunătăţirea performanţelor electrochimice odată cu creşterea grosimii stratului de oxid nu poate fi pusă în exclusivitate pe seama creşterii suprafeţei specifice.

Aceasta deoarece datorită modului de depunere a straturilor oxidice (care presupune tratamente termice succesive), în cazul în care se realizează electrozi acoperiţi cu o cantitate sporită de electrocatalizator aceştia vor suferi mai multe tratamente termice, fapt ce poate conduce la modificarea structurii acoperirii.

Prin compararea datelor din figurile 4 şi 5 se poate determina cantitatea optimă de Co_3O_4, ce trebuie depusă pe electrozii de titan în vederea obţinerii unor performanţe electrochimice maxime cu minimum de consum energetic.

Se observă astfel din figura 5 că la o densitate de curent de 200 mA/cm^2 (apropiată de aceea folosită industrial) prin trecerea de la electrozii de tip I la cei de tip II supratensiunea reacţiei de degajare a clorului scade cu aproximativ 10 mV în timp ce valoarea căderii ohmice creşte doar cu 5 mV (fig. 4).

Crescând mai departe cantitatea de Co_3O_4 efectul micşorării supratensiunii este compensat sau chiar depăşit de pierderile datorate căderilor ohmice din stratul de oxid.

Concluzii

Din rezultatele prezentate s-a ajuns la concluzia că acoperirea electrocatalitică optimă o constituie aceea formată prin depunerea unei cantităţi de 6 până la 7 mg/cm^2 Co_3O_4. O cantitate mai mare de oxid va conduce la căderi ohmice importante fără a îmbunătăţi substanţial performanţele electrochimice ale anozilor cu dimensiuni stabile.

Bibliografie

1. xxx Brevet Franţa, nr.2094051
2. xxx Brevet Franţa, nr.2128667
3. xxx Brevet RO, nr.71200
4. VARTIRES, I., MIHELIS, A., POPESCU, V. şi SPĂTARU, N., Rev.Roum. Chim., **32**, nr.6, 1987, p.551
5. VARTIRES, I., MIHELIS, A., POPESCU, V. şi SPĂTARU, N., Rev.Roum.Chim., **32**, nr.9-10, 1987, p.907
6. TRASATTI, S., Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Elsevier Scientific Publishing Company , Amsterdam--Oxford-New York, 1980, p.221
7. HAYES, M. şi KUHN, A.T., Journ. of Power Sources, **2**, 1977, p.121

Intrat în redacţie : 31 X 1991

PETRU ONU
ION SĂNDULESCU
DUMITRU GÂNJU
MARCEL CIOCÎLTEU

Aciditatea mordeniţilor dealuminizaţi

C.Z.: 661.183.48

By treating the mordenites with mineral acid, samples without sodium, and having a different aluminium content, were obtained. Their thermal and chemical stability was determined by X-ray diffraction. The acid centres distribution of the mordenite samples was determined by n - butylamine thermal desorption. The acidity data are compared with the catalytic activity in the methanol conversion.

Prin tratarea mordeniţilor cu acid mineral, s-au obţinut probe fără sodiu şi un conţinut diferit de aluminiu. Stabilitatea termică şi chimică a acestora a fost determinată prin difracţia razelor X. Distribuţia centrilor acizi ai probelor de mordeniţi a fost determinată prin desorbţia termică a *n* - butilaminei. Datele privind aciditatea sunt comparate cu activitatea catalitică în reacţia de conversie a metanolului.

Mordenitul sintetic prezintă un larg interes ştiinţific şi practic, concretizat printr-un număr mare de publicaţii şi aplicaţii în practica industrială. Acest interes este datorat faptului că mordenitul face parte dintre zeoliţii cu o bună stabilitate în mediu acid [1-3], rezistă până la temperatura de aproximativ 800^0C şi are o activitate catalitică deosebită, în reacţiile ce se desfăşoară cu participarea centrilor acizi de tip Brönsted [4-13].Catalizatorii pe bază de mordenit şi mordenit dealuminizat sunt utilizaţi în reacţii de cracare, hidrocracare, izomerizare, hidroizomerizare, disproporţionare, transalchilare, hidrogenare, deshidratare, dehidrogenare, reformare, aromatizare, polimerizare, precum şi în alte procese catalice.

Îndepărtarea totală sau parţială a aluminiului tetracoordinat din structurile zeolitice constituie unul din cele mai importante procedee de modificare a proprietăţilor adsorbitive şi catalitice ale zeoliţilor. Dacă dealuminizarea este condusă în condiţii determinate, atunci structura cristalină a zeolitului este păstrată, modificându-se numai dimensiunea porilor şi cavităţilor. Stabilitatea termică, chimică, precum şi activitatea catalitică a zeoliţilor, depinde în mare măsură de raportul structural dintre siliciu şi aluminiu, deci de modulul SiO_2/Al_2O_3 (*m*).

Un modul (*m*) mare determină o stabilitate termică şi chimică mare. Obţinerea de zeoliţi cu modulul (*m*) mare se poate realiza fie direct prin sinteză, fie prin dealuminizarea zeoliţilor cu modulul (*m*) mic. Adesea este preferată varianta a doua, deoarece zeoliţii cu modulul (*m*) mic cristalizează mai repede şi la temperaturi mai mici.

În această lucrare s-a urmărit să se obţină mordeniţi dealuminizaţi, cu diferite module(*m*) şi să se determine aciditatea determine aciditatea acestora prin adsorbţia şi desorbţia termică a *n*-butilaminei. Activitatea determinată experimental este corelată cu activitatea catalitică în reacţia de conversie a metanolului.

Partea experimentală

Determinările practice au fost efectuate pe un mordenit sintetizat de autori, a cărei compoziţie chimică corespunde formulei oxidice : $11,2\ SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 6,4\ H_2O$. Puritatea mordenitului determinată prin metoda difracţiei razelor X[14] a fost de 98,5%, restul fiind analcim şi material amorf.Dealuminizarea s-a

Dr. chim. PETRU ONU, chim. DUMITRU GÂNJU şi chim. MARCEL CIOCÎLTEU, Institutul Politehnic - Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială.
Dr. chim. ION SĂNDULESCU, Universitatea din Bucureşti. Facultatea de Chimie.

efectuat pe modernit în forma hidrogen (HM), obţinut prin descompunerea termică a formei amoniu. Aceasta din urmă a fost obţinută prin schimb ionic, în patru etape, la temperatura de 70-80^{0}C, folosind o soluţie de azotat de amoniu 3N. Schimbul ionic şi dealuminizarea s-au făcut sub agitare continuă. Dealuminizarea s-a efectuat prin probe de HM, activate termic, timp de 3 h la temperatura de 600-700^{0}C. Pentru dealuminizare s-a folosit HCl 6N, raport de amestecare modernit/acid = 1/6, timp de tratare 7 h la temperatura 90^{0}C. Prin dealuminizare în mai multe etape, cu activare termică intermediară, s-au putut obţine moderniţi cu modulul (*m*) diferit. Pentru analiza cantitativă silicea a fost determinată gravimetric, aluminiul complexometric, sodiul flamfotometric, iar pierderile la calcinare prin încălzire timp de 3 h la 700^{0}C. S-au obţinut şi s-au testat probe de moderniţi dealuminizaţi cu modulul (*m*) diferit: HM -1; (m=18,0); HM -7 (m=34,7); HM-18 (m=48,5) şi HM-26(m=54,1). Determinarea aciditătii totale a acestor probe şi a distribuţiei tăriei acide, s-au efectuat prin analiza termogravimetrică, folosind un analizor termic Du Pont 1090 [15]. La început, pentru eliminarea totală a apei, peste proba de modernit (~ 50 mg) s-a trecut un curent de argon uscat, concomitent cu creşterea temperaturii până la 500^{0}C. Proba a fost lăsată să se răcească în curent de argon până la temperatura camerei, după care s-a comutat curentul de argon (150 cm^3/min) printr-o fiolă cu *n* -butilamină.

Când proba a ajuns la masă constantă, peste aceasta s-a trecut numai argon, care a produs iniţial numai o uşoară pierdere în greutate , datorită eliminării *n*-butilaminei adsorbită foarte slab, (fig.1).

În continuare s-a trecut la încălzirea probei cu 5^{0}C/min, în curent de argon şi s-au înregistrat curbele TG şi DTG. Desorbţia *n*-butil-aminei s-a realizat prin creşterea temperaturii la 500^{0}C. Considerând că fiecare moleculă de *n*-butilamină neutralizează un centru acid, din cantitatea de amină adsorbită la temperatura camerei s-a calculat numărul total al centrilor activi.

Interacţiunea dintre moleculele de amină şi centrii acizi este proporţională cu aciditatea acestora şi ca urmare din cantităţile de *n*-butilamină desorbite în anumite intervale de temperatură, determinate din curbele termogravimetrice, s-a calculat pentru fiecare probă de modernit distribuţia tăriei centrilor acizi. Probele de mordeniţi dealuminizaţi au fost granulate cu 12% liant şi testate în reacţia de obţinere a hidrocarburilor prin conversia metanolului [16-18], folosind o instalaţie cu strat fix de catalizator. Reacţiile au fost conduse la temperaturi cuprinse între 300-400^{0}C şi viteze volumare (V_V) între 1,0-5,0 h^{-1}. Fiecare determinare a durat 2 h, după care catalizatorul a fost regenerat. Analiza produşilor de reacţie s-a efectuat cromatografic. Pentru faza hidrocarbonată lichidă s-a folosit o coloană de benton şi diizodecilftalat pe cromosorb W, iar pentru faza apoasă o coloană de polietilenglicol pe cromosorb P. În ambele cazuri s-a utilizat drept gaz purtător hidrogenul. Hidrogenul şi metanul din faza gazoasă au fost analizaţi pe coloană de cărbune activ, în curent de argon, iar hidrocarburile gazoase pe coloană cu squalan pe cromosorb W. Pentru fiecare tip de catalizator şi pentru toate testele s-a utilizat aceaşi probă. După fiecare determinare probele au fost regenerate cu aer, timp de 1 h la 500^{0}C. Rezultatele au fost reproductibile.

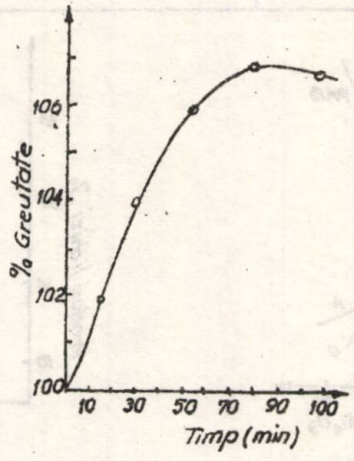


Fig.1. Adsorbţia *n* -butilaminei pe HM-1 la temperatura camerei

Rezultate şi discuţii

Mordeniţii sunt catalizatori de natură acidă, iar centrii activi în reacţiile, care au loc prin intermediul ionilor de carboniu, sunt centri acizi [19-20]. Interacţiunea acestor centri cu un reactant, în cazul nostru *n*-butilamina, depinde de numărul şi tăria lor, precum şi de temperatura de reacţie. În cazul unui centru acid slab interacţiunea cu reactantul este mică şi nu are loc transformarea acestuia. Dacă centrul activ este puternic, interacţiunea cu reactantul este mare şi poate să ducă la o transformare chimică a acestuia [21,22]. Modificarea tăriei legăturii reactantului cu centrii acizi se poate realiza prin schimbarea temperaturii de reacţie. Prin urmare, cunoscând distribuţia tăriei acide a unui catalizator, se poate alege pentru o reacţie dată, un domeniu optim de temperatură, care să permită transformarea reactantului în produşii doriţi.

Dealuminizarea zeoliţilor constituie o metodă de modificare şi reglare a aciditătii lor, cât şi a selectivităţii catalitice şi adsorbtive [23]. Din tabelul 1 se constată că probele HM-1, HM-7, HM-18 şi HM-26 prezintă unele diferenţe în ceea ce priveşte numărul total de centri acizi.

Diferenţe semnificative apar în distribuţia tăriei acide a centrilor acizi. Pentru probele HM-1, HM-7 şi HM-18 se poate vorbi de un domeniu optim de temperatură (300-400^0), în care aciditatea are valori apreciabile şi care poate fi ales pentru desfăşurarea unor reacţii catalitice. Ca urmare, pentru mordeniţii prezentaţi în tabelul 1 s-a studiat conversia metanolului în intervalul de temperatură de 300-400^{0}C, urmărindu-se compoziţia fazei lichide hidrocarbonate, exprimată în hidrocarburi alifatice şi naftenice (a), hidrocarburi aromatice, benzen, toluen, xilen (A) şi polialchilbenzeni, în special trimetilbenzeni (PAB).

Pentru intervalul de temperatură de 300-400^{0}C, conversia metanolului pe probele studiate este totală şi se observă conversia selectivă a metanolului în diferite hidrocarburi, în funcţie de natura probei de mordenit [15]. Variaţii mici ale temperaturii determină modificări esenţiale ale compoziţiei fazei hidrocarbonate. De asemenea, pentru aceeaşi temperatură, compoziţia fazei lichide hidrocarbonate depinde de modulul (*m*) probelor de mordeniţi dealuminizaţi (fig.2). Se mai constată că există o dependenţă aproximativ liniară, cu mici inflexiuni, în ceea ce priveşte conţinutul de (PAB) şi (a) pentru mordeniţii cu modulul m = 43-47. De asemenea, se constată o tendinţă de creştere a conţinutului de (PAB), cu creşterea modulului (*m*),

Tabelul 1

DISTRIBUŢIA TĂRIEI ACIDE A CENTRILOR ACIZI, ÎN RAPORT CU TEMPERATURA

Proba	Total centri acizi · 10^{20}	Număr centri · 10^{20}			
		< 200^{0}C	200-300^{0}C	300-400^{0}C	> 400^{0}C
HM-1	5,76	2,09	0,81	2,04	0,79
HM-7	6,14	3,40	0,78	1,14	0,82
HM-18	6,16	3,69	0,70	0,96	0,88
HM-26	5,28	3,16	0,85	0,68	0,57

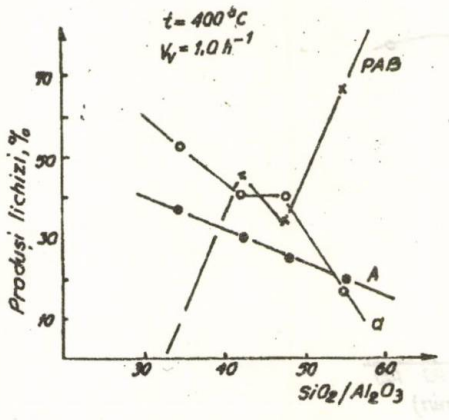


Fig.2. Variaţia compoziţiei fracţiei lichide hidrocarbonate în raport cu modulul SiO_2/Al_2O_3

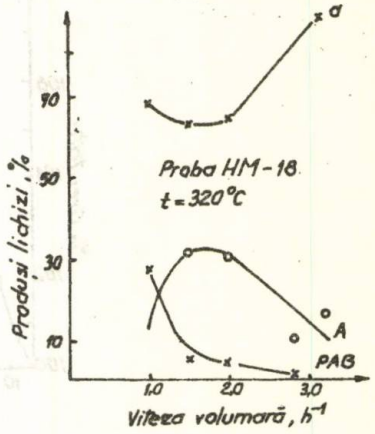


Fig.3. Variaţia compoziţiei fracţiei hidrocarbonate cu viteza volumară

concomitent cu scăderea conţinutului de hidrocarburi alifatice, naftenice şi aromate. Se poate spune că mordeniţii dealuminizaţi cu modulul (*m*) mare sunt selectivi în polialchilbenzeni. Acest lucru s-ar explica prin faptul că prin dealuminizare secţiunea porilor cristalelor de mordenit se măreşte, permiţând, desfăşurarea reacţiilor de polialchilare a benzenului, deci de formare a unor compuşi cu secţiune moleculară mare. Cea mai interesantă probă, din punctul de vedere al compoziţiei fazei lichide hidrocarbonate, este HM-7, pentru care la temperatura de reacţie de 400^0C conţinutul de aromate este aproximativ 40%, cel al hidrocarburilor alifatice şi naftenice peste 50%, iar (PAB) sub 10%. Un alt parametru, care modifică compoziţia fracţiei hidrocarbonate lichide, este viteza volumară (fig.3).

Din această figură se constată că la viteze volumare mici predomină polialchilbenzenii, la viteze medii (1,5-2,0 h^{-1}) creşte conţinutul în aromate, în timp ce la viteze volumare mai mari de 2,0 h^{-1} predomină hidrocarburile alifatice.

Concluzii

Dealuminizarea mordeniţilor permite obţinerea unor produşi cu o anumită aciditate şi selectivitate. Prin creşterea modulului SiO_2/Al_2O_3 numărul centrilor acizi scade, iar proporţia de polialchilbenzeni din lichidul hidrocarbonat se măreşte. Domeniul optim de temperatură pentru reacţiile catalitice, care se desfăşoară cu participarea centrilor acizi de tip Brönsted, este cuprins între 300-400^0C.

Bibliografie

1.KOEGH, A.H. şi SAND, L.B., J.Am.Chem.Soc., **83**, 1963, p.3536
2. BELENIKAYA, M., DUBININ, M.M. şi KRISTOFORI, M., Izv.Akad.Nauk.S.S.S.R., **10**, 1967, p.2164
3. ONU, P., GÂNJU, D. şi SĂNDULESCU, I., Simpozionul : Zeoliţii în tehnologia modernă, Iaşi, 28-29 oct.1983, p.250
4. FRILETTE, V.J., ROSINSKI, E.J. şi WEISZ, P.B., Brevet Belgia 612552, 1962, C.A.59, 1963, 2213a
5. CHESTER, A.W., SCHWARTZ, A.B. şi STOVER, W.A., Brevet SUA 4137152, 1979; C.A.90, 1979, 139982y
6. REYNOLDS, R.W., Brevet SUA 4100056, 1978; C.A.90, 1979, 25865 g
7. POOLIZER, E.L., Brevet SUA 3542671, 1970; C.A.74, 1971, 44083 m
8. BENESI, H.A., Brevet SUA 3527835, 1970; C.A.74, 171, 5295n
9. TAKASE, S.S. şi TOMONOSI, U.M., Brevet Japonia 2219736, 1972; C.A.78, 1973, 110514p
10. LANDIS, P.S. şi VENUTO, P.B., Brevet Anglia 1063028, 1967; C.A.67, 1967, 113224t
11. SCHMIDT, G.T. şi SHABTAI, J., Brev.et R.F.G., 2200650, 1972; C.A.77, 1973, 126139k
12.HAYES, J.C. şi MITSCHE, R.T., Brevet SUA 3499836, 1970; C.A.72, 1970, 134927c
13.FISCHEL, N.A., Brevet SUA 3477964, 1969; C.A.72, 1970, 23191q
14. ONU, P., GÂNJU, D. şi NAUM, N., Rev.Chim., (Bucureşti), , **34**, nr.1, 1983, p.62
15. SĂNDULESCU, I., ONU, P., POPA, V. şi GÂNJU, D., Simpozionul : Zeoliţii în tehnologia modernă, Iaşi 28-29 oct.1983, p.250
16.GRIAZNOVA, Z.V., SĂNDULESCU, I., BASKUNIAAN, K.A., ŞERBAN, O., RUSSU, R. şi NICOLESCU, I.V., Neftehimia, **XXI**, nr.2, 1981, p.226
17. GRIAZNOVA, Z.V., BASKUNIAN, K.A., ŞERBAN, O., SĂNDULESCU, I. şi NICOLESCU, I.V., Neftehimia, **XXI**, nr.2, 1981, p.236
18. BERENTVEIG., V.V., ŞERBAN, O., RUSSU, R., SĂNDULESCU, I., GRIAZNOVA, Z.V. şi NICOLESCU, I.V., Dokl.Akad.Nauk SSSR, 230, nr.5, 1976, p.1102
19. OKADA, M., OBSATO, K. şi ASAMI, Y., Bull.Jap.Petroleum, Inst., **13**, nr.1, 1971, p.45
20. KUMMER, J.T., Mat.Sci.Eng., **25**, 1976, p.19
21. SOCIT, M.F., EGIAZAROV, Y.G. şi ROMANOVSCHII, B.V., Kim. i kataliz., **17**, nr.2, 1979, p.527
22. SĂNDULESCU, I., ŞERBAN, O., DAVIDENCU, S., RUSSU, R. şi FRUNZĂ, L., Rev.Roum.Chim., **23**, nr.11-12, 1978, p.1575
23. NICOLESCU, I.V., ŞERBAN, O., SĂNDULESCU, I. şi STOICESCU, L., Rev.Roum.Chim., **22**, nr.1, 1977, p.99

Intrat în redacţie : 5 V 1991

IOAN N. TODEA
RADU Z. TUDOSE

Fluidizarea continuă cu contact diferenţial

VIII. Viteza minimă şi maximă de fluidizare

C.Z.: 66.096.5

The extensive description of the differential contact fluidization is finalized by the critical fluidization rates study.
Three critical rates appear in this system, namely : the gas rate where the solid phase flowing occurs, the minimum fluidization rate - infered from the pressure loss diagram, and the maximum fluidization rate - characterized in this case by the moment when the solid materials returns and conspicuous stagnations occur.
This paper makes both experimental and theoretical references to the minimum and maximum fluidization rates.

Vitezele de fluidizare, în sens de mărimi caracteristice pentru operarea în domeniul de existenţă a stratului fluidizat şi pentru definirea structurii stratului, au constituit obiectul a foarte multor lucrări de specialitate [1 - 4], toate însă referindu-se la operaţia clasică.

În fluidizarea cu contact diferenţial, datorită înălţimii mici a stratului de material, a particularităţilor constructive ale fluidizatorului [5], precum şi altor factori funcţionali [6-8], problema determinării vitezelor extreme de fluidizare şi respectiv a domeniului de operare, constituie o primă problemă esenţială.

Pe măsura creşterii vitezei gazului, la un punct critic, dependent de debitul de solid, de granulometria particulelor, de densitatea acestora şi de pasul suprafeţei elicoidale, se declanşează starea fluidizată caracterizată prin viteza minimă de fluidizare.

Pe de altă parte, la extrema cealaltă, la care apare o formă de "încercare" a coloanei - cu oprirea curgerii fazei solide pe spire cu returnări şi stagnări pregnante - se delimitează viteza maximă de fluidizare.

În prezenta lucrare se efectuează un studiu experimental şi se stabilesc relaţii de calcul pentru cele două viteze critice.

Date experimentale

Coloana de fluidizare cu contact diferenţial este compusă din două tuburi concentrice, între care se află o suprafaţă elicoidală din tablă perforată caracterizată printr-un anumit pas. Suprafaţa respectivă constituie în acelaşi timp distribuitorul pentru agentul fluidizant şi suportul pentru particulele solide.

Unitatea esenţială a suprafeţei elicoidale o reprezintă spira, care este delimitată de două raze sau de două unghiuri extreme.

Experimentările s-au efectuat cu trei suprafeţe elicoidale de pas diferit ($p_1 \pm$ 100 mm, p_2 = 70 mm, p_3 =40 mm), utilizându-se trei categorii de materiale solide (nisip, polietilenă şi electrocorindon) de granulaţii şi densităţi foarte diferite, iar ca agent fluidizant s-a folosit aerul.

Parametrii funcţionali utilizaţi în vederea studierii ansamblului respectiv au fost debitele de solid şi debitele de gaz, variabile între limitele dependente de tipul de material [9]. Unghiurile extreme corespunzătoare spirelor celor trei suprafeţe elicoidale au fost cuprinse între $3,1^0$ - 32^0 [6].

Rezultatele experimentale obţinute sunt redate sub formă de curbe de variaţie a vitezelor critice de fluidizare în funcţie de o serie de variabile, ce caracterizează stratul fluidizat cu contact diferenţial, cum sunt: debitele de solid, diametrul granulelor, pasul suprafeţei elicoidale şi natura materialului în figurile 1-6 şi 9- 14.

Dr.ing. IOAN N. TODEA, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Chimie Industrială.
Prof.dr.doc. RADU Z. TUDOSE, Institutul Politehnic - Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială.

Interpretarea rezultatelor

Viteza minimă de fluidizare

Din analiza figurilor 1-5 se consemnează dependenţa vitezei minime de fluidizare de debitul de solide. Apărând ca un parametru funcţional al stratului fluidizat cu contact diferenţial, această dependenţă este cauzată de creşterea înălţimii stratului de material pe spiră odată cu creşterea debitului de solid.

De asemenea, se constată creşterea vitezei minime de fluidizare cu creşterea diametrului particulelor de solid şi cu creşterea densităţii acestora.

În figura 6 se redă variaţia vitezei minime în funcţie de pasul suprafeţei elicoidale. La scăderea pasului spirelor până la o anumită valoare (în cazul acesta până la p_2 = 70 mm), creşterea vitezei este destul de accentuată, după care apare o creştere ceva mai lentă. Pe de altă parte, sub o anumită valoare a debitului de solid nu apare această delimitare - viteza minimă de fluidizare scăzând relativ uniform pe măsură ce pasul creşte. Deci în instalaţia cu contact diferenţial viteza minimă de fluidizare depinde de debitul de solid, de pasul spirelor şi de natura şi diametrul granulelor.

Pentru stabilirea unei relaţii de calcul a acesteia în dependenţă cu parametrii menţionaţi s-au corelat datele experimentale sub forma criterială :

$$Re_{cr} = f(Ar) \tag{1}$$

Această dependenţă se propune a fi de tipul :

$$Ar^2 + 2Ar(K_1 Re_{cr} - K_2 Re_{cr}^2) + K_1^2 Re_{cr}^2 = 0 \tag{2}$$

unde :

$$Re_{cr} = \frac{V_{mf} \cdot d_p}{\upsilon} \tag{3}$$

$$Ar = \frac{d_p^3 (\rho_s - \rho_g) g}{\upsilon^2 \rho_g} \tag{4}$$

K_1, K_2 sunt constante ce trebuie determinate.

Facând uz de vitezele de fluidizare din figurile 1 - 6, de caracteristicile granulelor [6] şi ale agentului de fluidizare cu (2) - (4) se pot obţine constantele K_1 şi K_2 prin regresie polinomială de gradul I. Pentru aceasta prelucrarea datelor s-a efectuat după cum urmează :

Pentru un tip de material - nisip - cu patru granulaţii (patru valori diferite ale lui Ar) s-au introdus datele corespunzătoare unui singur debit de solid şi unui pas (de exemplu p_1) în ecuaţia (2); apoi s-a modificat debitul acoperind întreaga gamă de valori cu care s-a lucrat. În continuare s-au efectuat calcule similare, tot pentru nisip, dar schimbând pasul (p_2 şi p_3) obţinând de asemenea corelaţii între viteza minimă de fluidizare şi debitul de solid.

Un mod identic de lucru se abordează şi pentru celelalte două materiale experimentate : polietilenă şi electrocorindon, făcându-se o prelucrare matematică adecvată.

Relaţia generală de calculul a vitezei minime de fluidizare pentru toate tipurile de materiale utilizate, pentru diverse debite de solid, precum şi pentru diverse suprafeţe elicoidale (pas diferit) are forma :

$$Re_{cr} = \frac{Ar}{C_1(Q_s - C_2) - C_3(Q_s - C_4)\sqrt{Ar}} \tag{5}$$

unde: C_1, C_2, C_3, C_4 reprezintă constante dependente de tipul de material şi de pasul suprafeţei elicoidale;

Q_s - debitul materialului.

Valorile numerice ale acestor constante sunt trecute în tabelul 1.

O legătură între constantele respective şi pasul spirelor se redă în figurile 7-8, sub forma unei dependenţe de unghiul mediu al unei spire (α_{med}), care substituie în relaţii pasul. Unghiurile medii corespunzătoare celor trei suprafeţe elicoidale sunt : $\alpha_{med_1} = 19,9^o$ (pentru p_1); $\alpha_{med_2} = 14,7^o$ (pentru p_2) şi $\alpha_{med_3} = 8,6^o$ (pentru p_3).

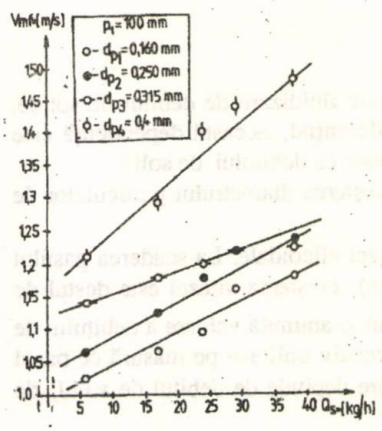


Fig.1.Dependenţa vitezei minime de fluidizare de debitul de solid şi diametrul particulelor, pentru nisip, în coloana cu p_1 = 100 mm

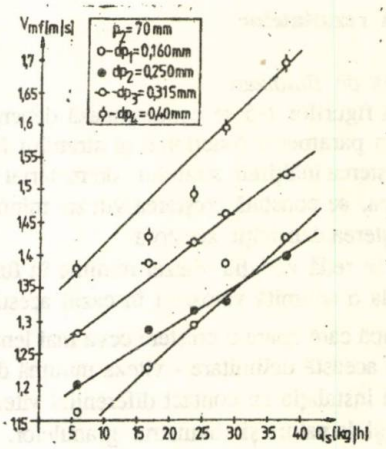


Fig.2. Dependenţa vitezei minime de fluidizare de debitul de solid şi diametrul particulelor pentru nisip, în coloana cu p_2=70mm

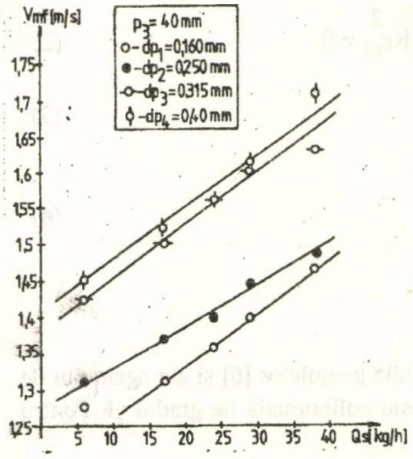


Fig.3.Dependenţa vitezei minime de fluidizare de debitul de solid şi diametrul particulelor, pentru nisip, în coloana cu p_3=40mm

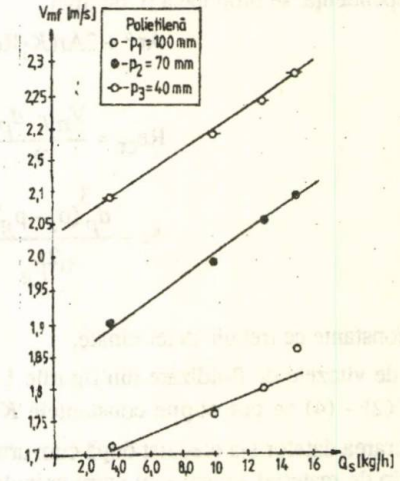


Fig.4.Dependenţa vitezei minime de fluidizare de debitul de solid şi pasul spirelor, pentru polietilenă

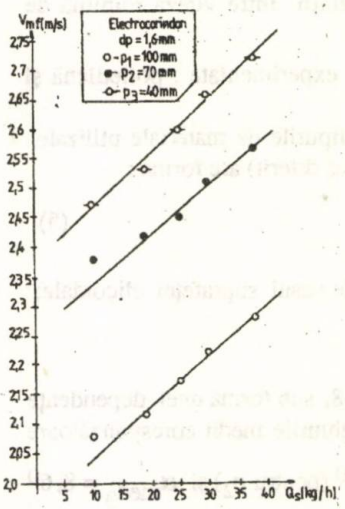


Fig.5. Dependenţa vitezei minime de fluidizare de debitul de solid şi pasul spirelor, pentru electrocorindon

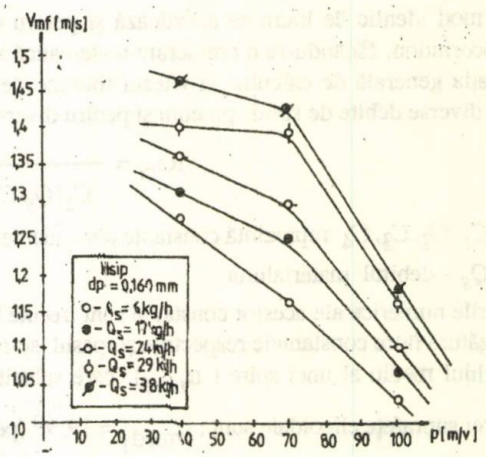


Fig.6.Dependenţa vitezei minime de fluidizare de pasul spirelor, pentru nisip, la diferite debite de solid

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTELOR DIN RELAȚIA (5)

Materialul	Pasul	Constantele			
		C_1	C_2	C_3	C_4
Nisip	p_1	0,266	75	0,016	165
	p_2	0,266	80	0,016	155
	p_3	0,266	85	0,016	150
Polietilenă	p_1	25	50	0,031	60
	p_2	25	45	0,031	55
	p_3	25	40	0,031	50
Electrocorindon	p_1	22,75	50	0,0282	60
	p_2	22,75	45	0,0282	55
	p_3	22,75	40	0,0282	50

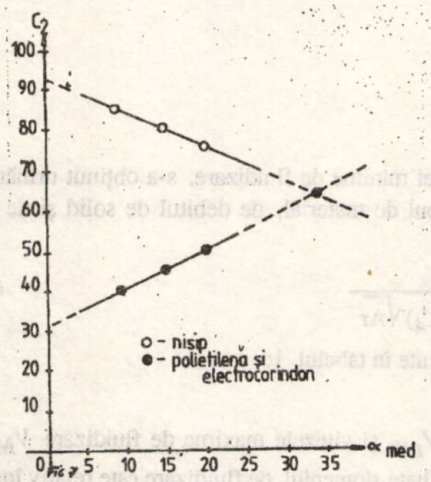


Fig.7.Variația constantei C_2 (din relația 5) în funcție de unghiul mediu de înclinație a spirelor (și deci de pasul lor)

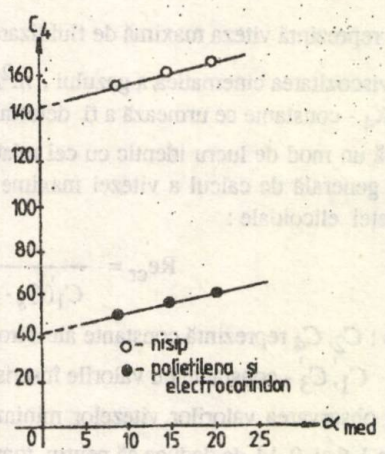


Fig.8.Variația constantei C_4 în funcție de unghiul mediu de înclinație a spirelor (și deci de pasul spirelor)

Din figurile 7 - 8 se poate exprima C_2 și C_4 în funcție de α_{med}. Prin corelarea acestor constante de unghiul mediu al spirei, relația (5) se poate scrie sub forma unei funcții de tipul :

$$Re_{cr} = f(\alpha_{med}, Q_s, C_1, C_3, Ar) \quad (6)$$

Astfel, pentru nisip avem :

$$Re_{cr} = \frac{Ar}{C_1[Q_s + (0,8\,\alpha_{med} - 92)] - C_3[Q_s - (0,8\,\alpha_{med} + 145)]\sqrt{Ar}} \quad (7)$$

iar pentru polietilenă și electrocorindon :

$$Re_{cr} = \frac{Ar}{C_1[Qs - (0,8\alpha_{med} + 32)] - C_3[Q_s - (0,8\alpha_{med} + 42)]\sqrt{Ar}} \quad (8)$$

Relațiile (7) - (8) se aplică cu foarte bune rezultate la calculul vitezei minime de fluidizare, domeniul de eroare situându-se între ± 10 - 15%.

Viteza maximă de fluidizare

Limita superioară a vitezei agentului de fluidizare este determinată de antrenarea particulelor solide din strat, aceasta corespunzând vitezei finale sau de cădere liberă a particulelor.

Ţinând seama de particularităţile constructive ale utilajului, viteza maximă de fluidizare se consideră aici ca fiind viteza gazului la care apar returnări de granule pe spire, stagnări şi turbionări puternice de material solid. Aceste cauze determină perturbări în exploatarea şi funcţionarea utilajului de fluidizare, fapt ce a condus la limitarea vitezei maxime de fluidizare la valori uşor superioare vitezei minime de fluidizare.

Fenomenele menţionate se petrec indiferent de natura materialului şi de pasul spirelor.

Datorită acestor aspecte, domeniul de fluidizare este relativ restrâns , ceea ce constituie o particularitate a utilajului.

În figurile 9-14 se redau datele experimentale referitoare la interdependenţa dintre viteza maximă de fluidizare, debitele de solid, diametrul granulelor, pasul suprafeţei elicoidale şi tipul de material.

Pentru stabilirea relaţiei de calcul al vitezei maxime, se corelează datele experimentale printr-o dependenţă funcţională de aceeaşi formă ca şi pentru viteza minimă de fluidizare , adică :

$$Ar^2 + 2Ar(K_3 Re'_{cr} - K_4 Re'^2_{cr}) + K_3^2 Re'^2_{cr} = 0 \qquad (9)$$

unde :

$$Re'_{cr} = \frac{V_M \cdot d_p}{\upsilon} \qquad (10)$$

V_M reprezintă viteza maximă de fluidizare, m/s ;

υ - viscozitatea cinematică a gazului , m^2/s ;

K_3, K_4 - constante ce urmează a fi determinate.

După un mod de lucru identic cu cel relatat în cazul vitezei minime de fluidizare, s-a obţinut următoarea relaţie generală de calcul a vitezei maxime în funcţie de tipul de material, de debitul de solid şi de pasul suprafeţei elicoidale :

$$Re'_{cr} = \frac{Ar}{C'_1(Q_s - C_2) + C'_3(Q_s - C_4)\sqrt{Ar}} \qquad (11)$$

în care : C_2, C_4 reprezintă constante ale căror valori sunt trecute în tabelul 1;

C'_1, C'_3 - constante cu valorile înscrise în tabelul 2.

Din observarea valorilor vitezelor minime de fluidizare V_{mf} şi vitezele maxime de fluidizare V_M, din figurile 1-6 şi 9-14, de deduce că pentru toate materialele studiate, domeniul de fluidizare este relativ îngust.

Ţinând cont de faptul că apariţia curgerii solidelor începe la viteza V_0 [9], se poate aprecia că domeniul de operare - în acest sistem - se poate extinde între limitele V_0 - V_M , interval în care se pot efectua procesele dorite şi care poate fi definit regimul real de funcţionare a coloanei de fluidizare cu contact diferenţial.

Justificarea acestei afirmaţii se bazează pe apariţia unei curgeri destul de accentuate a materialelor solide, ceea ce concură la amestecarea destul de bună a fazelor. Există deci, pe spire, un fenomen de semifluidizare imediat după începerea curgerii particulelor solide.

Prin prisma intervalului preconizat, relaţia de calcul a vitezei maxime de fluidizare, caracteristice pentru domeniul V_0 - V_M, devine :

$$Re'_{cr} = \psi Re_{cr} \qquad (12)$$

unde :

$$\psi = V_M / V_0 \qquad (13)$$

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR DIN RELAŢIA (11)

Materialul	C'_1	C'_3
Nisip	0,293	0,034
Polietilenă	27,5	0,034
Electrocorindon	25,0	0,031

Tabelul 3

VALORILE PARAMETRULUI ψ

Materialul / Parametrul	Nisip	Polietilenă	Electrocorindon
ψ	1,37	1,41	1,16

Viteza maximă de fluidizare

Limita superioară a vitezei agentului de fluidizare este determinată de antrenarea particulelor solide din strat, aceasta corespunzând vitezei finale sau de cădere liberă a particulelor.

Ţinând seama de particularităţile constructive ale utilajului, viteza maximă de fluidizare se consideră aici ca fiind viteza gazului la care apar returnări de granule pe spire, stagnări şi turbionări puternice de material solid. Aceste cauze determină perturbări în exploatarea şi funcţionarea utilajului de fluidizare, fapt ce a condus la limitarea vitezei maxime de fluidizare la valori uşor superioare vitezei minime de fluidizare.

Fenomenele menţionate se petrec indiferent de natura materialului şi de pasul spirelor.

Datorită acestor aspecte, domeniul de fluidizare este relativ restrâns , ceea ce constituie o particularitate a utilajului.

În figurile 9-14 se redau datele experimentale referitoare la interdependenţa dintre viteza maximă de fluidizare, debitele de solid, diametrul granulelor, pasul suprafeţei elicoidale şi tipul de material.

Pentru stabilirea relaţiei de calcul al vitezei maxime, se corelează datele experimentale printr-o dependenţă funcţională de aceeaşi formă ca şi pentru viteza minimă de fluidizare , adică :

$$Ar^2 + 2Ar(K_3 Re'_{cr} - K_4 Re'^2_{cr}) + K_3^2 Re'^2_{cr} = 0 \qquad (9)$$

unde :

$$Re'_{cr} = \frac{V_M \cdot d_p}{\upsilon} \qquad (10)$$

V_M reprezintă viteza maximă de fluidizare, m/s ;

υ - viscozitatea cinematică a gazului , m^2/s ;

K_3, K_4 - constante ce urmează a fi determinate.

După un mod de lucru identic cu cel relatat în cazul vitezei minime de fluidizare, s-a obţinut următoarea relaţie generală de calcul a vitezei maxime în funcţie de tipul de material, de debitul de solid şi de pasul suprafeţei elicoidale :

$$Re'_{cr} = \frac{Ar}{C'_1(Q_s - C_2) + C'_3(Q_s - C_4)\sqrt{Ar}} \qquad (11)$$

în care : C_2, C_4 reprezintă constante ale căror valori sunt trecute în tabelul 1;

C'_1, C'_3 - constante cu valorile înscrise în tabelul 2.

Din observarea valorilor vitezelor minime de fluidizare V_{mf} şi vitezele maxime de fluidizare V_M, din figurile 1-6 şi 9-14, de deduce că pentru toate materialele studiate, domeniul de fluidizare este relativ îngust.

Ţinând cont de faptul că apariţia curgerii solidelor începe la viteza V_0 [9], se poate aprecia că domeniul de operare - în acest sistem - se poate extinde între limitele V_0 - V_M , interval în care se pot efectua procesele dorite şi care poate fi definit regimul real de funcţionare a coloanei de fluidizare cu contact diferenţial.

Justificarea acestei afirmaţii se bazează pe apariţia unei curgeri destul de accentuate a materialelor solide, ceea ce concură la amestecarea destul de bună a fazelor. Există deci, pe spire, un fenomen de semifluidizare imediat după începerea curgerii particulelor solide.

Prin prisma intervalului preconizat, relaţia de calcul a vitezei maxime de fluidizare, caracteristice pentru domeniul V_0 - V_M, devine :

$$Re'_{cr} = \psi Re_{cr} \qquad (12)$$

unde :

$$\psi = V_M / V_0 \qquad (13)$$

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR DIN RELAŢIA (11)

Materialul	C'_1	C'_3
Nisip	0,293	0,034
Polietilenă	27,5	0,034
Electrocorindon	25,0	0,031

Tabelul 3

VALORILE PARAMETRULUI ψ

Materialul / Parametrul	Nisip	Polietilenă	Electrocorindon
ψ	1,37	1,41	1,16

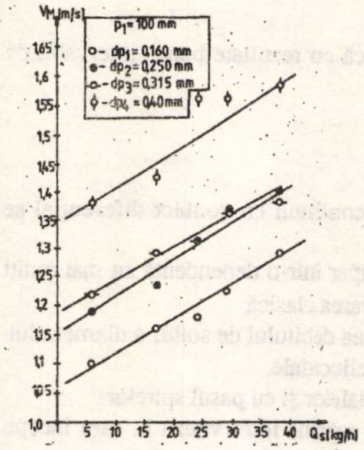


Fig.9. Dependenţa vitezei maxime de fluidizare de debitul de solid şi diametrul particulelor, pentru nisip, în coloana cu p_1=100 mm

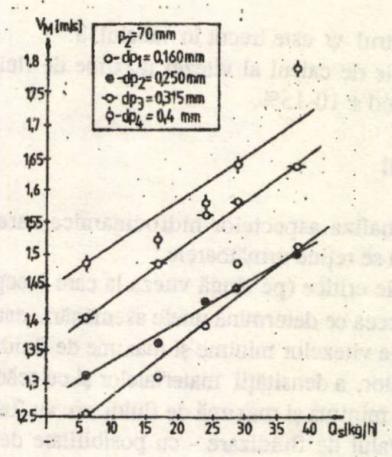


Fig.10. Dependenţa vitezei maxime de fluidizare de debitul de solid şi diametrul particulelor, pentru nisip, în coloana p_2=70 mm

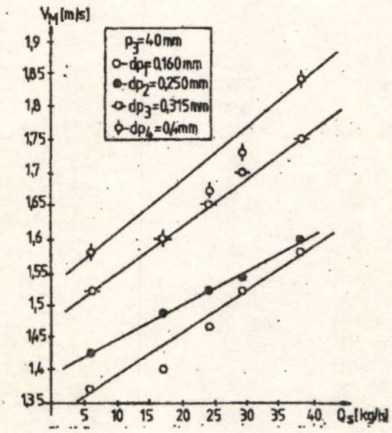


Fig.11. Dependenţa vitezei maxime de fluidizare de debitul de solid şi diametrul particulelor, pentru nisip, în coloana cu p_3=40 mm

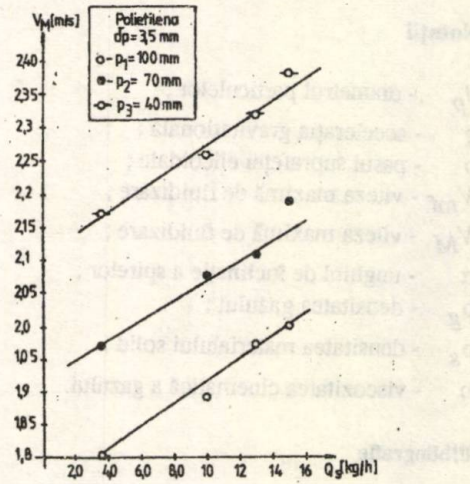


Fig.12. Dependenţa vitezei de fluidizare de debitul de de solid şi pasul spirelor, pentru polietilenă

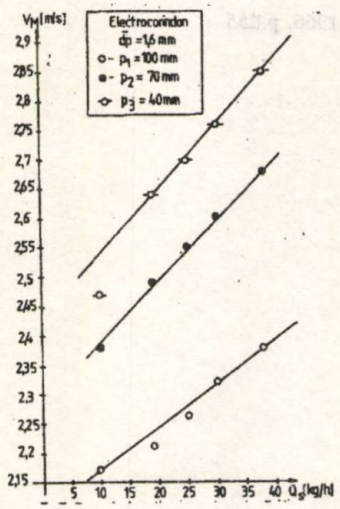


Fig.13. Dependenţa vitezei maxime de fluidizare de debitul de solid şi pasul spirelor, pentru electrocorindon

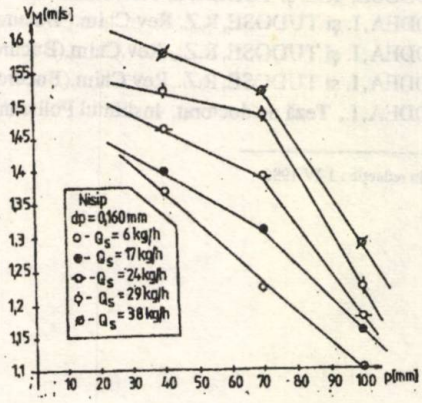


Fig.14. Dependenţa vitezei maxime de fluidizare de pasul spirelor, pentru nisip, la diferite debite de solid

Parametrul ψ este trecut în tabelul 3.

Relaţiile de calcul al vitezei maxime de fluidizare (12) şi (13) se aplică cu rezultate bune, intervalul de eroare fiind ± 10-15%.

Concluzii

Din analiza aspectelor hidrodinamice caracteristice fluidizatorului continuu cu contact diferenţial se impune a se reţine următoarele :

Vitezele critice (pe lângă viteza la care începe curgerea solidelor [9]) apar într-o dependenţă cu mai mulţi factori, ceea ce determină unele asemănări, dar şi deosebiri faţă de fluidizarea clasică.

Valorile vitezelor minime şi maxime de fluidizare cresc odată cu creşterea debitului de solid, a diametrului particulelor, a densităţii materialelor şi cu scăderea pasului suprafeţelor elicoidale.

Viteza minimă şi maximă de fluidizare au fost corelate cu debitul materialelor şi cu pasul spirelor.

Intervalul de fluidizare - cu posibilitate de operare în practică, este cuprins între viteza la care începe curgerea solidelor şi viteza maximă.

Viteza maximă de fluidizare coincide cu punctul la care începe să apară pe spire returnări de particule în strat, cu urmări negative în funcţionare, în opoziţie cu definirea vitezei de antrenare clasice.

Notaţii

d_p - diametrul particulelor ;

g - acceleraţia gravitaţională ;

p - pasul suprafeţei elicoidale ;

V_{mf} - viteza maximă de fluidizare ;

V_M - viteza maximă de fluidizare ;

α - unghiul de înclinaţie a spirelor ;

ρ_g - densitatea gazului ;

ρ_s - densitatea materialului solid ;

υ - viscozitatea cinematică a gazului.

Bibliografie

1. KUNII, D. şi LEVENSPIEL, O., Fluidization Engineering, John Willey and Sons, Inc.New York - Sydney-Toronto, 1969
2. KASTANEK, F. şi NOVOSAD, Z., Coll.Czech.Chem.Commun, **33**, 1968, p.3946
3. ROY, G.K. şi SARMA, K.J.R., The Chem.Engngg.Journal, **4**, 1972, p.294
4. CIBOROWSKI, I. şi PADEREWSKI, M.Int.J.Heat-Mass Transfer, **9**, nr.11, 1966, p.1255
5. TUDOSE, R.Z. şi TODEA, I., Rev.Chim. (Bucureşti), **33**, nr.4, 1982, 347
6. TODEA, I. şi TUDOSE, R.Z. Rev.Chim.(Bucureşti), **36**, nr.8, 1985, p.739
7. TODEA, I. şi TUDOSE, R.Z., Rev.Chim.(Bucureşti), **37**, nr.4, 1986, p.322
8. TODEA, I. şi TUDOSE, R.Z., Rev.Chim.(Bucureşti), **37**, nr.6, 1986, p.522
9. TODEA, I., Teză de doctorat, Institutul Politehnic Iaşi, 1983

Intrat în redacţie : 1 IV 1992

TĂNASE DOBRE

Schimbul de căldură cu tuburi termice acetonă - aluminiu

C.Z.: 66.04

Construction, testing and functional characterization of five heat pipes with acetone as transporting media and aluminium as construction are presented.
For minor temperature differences, the heat pipes with capilar structure are recomended.

Consideraţii generale

Conducerea energiei termice între zonele de generare şi consum, dintr-o instalaţie sau utilaj, cu ajutorul tubului termic este frecvent întâlnită în ultima perioadă în tehnica spaţială, energetică, radiotehnică, în construcţia unor motoare sau în metalurgie.

În domeniul ingineriei chimice este de remarcat utilizarea tuburilor termice la recuperări de căldură de la gaze sau lichide, cât şi încercările de a le folosi în controlul câmpului de temperatură în reactoare chimice, îndeosebi la cele gaz - solid - catalitice.

Pentru recuperările de căldură de la fluide cu temperaturi de până la 190^0C pot fi utilizate, cu bune rezultate, tuburile termice, ce utilizează acetona ca mediu de transport. Dimensionarea acestor recuperatoare implică cunoaşterea proprietăţilor de transport al elementelor componente de bază.

Această cunoaştere implică exprimarea dependenţei fluxului transportat de condiţiile hidrodinamice şi termice în care decurge schimbul de căldură, dar şi de cele constructive şi de material, ce caracterizează realizarea tubului termic. Condiţiile constructive, ce implică realizarea tubului termic, se referă la materialul de confecţie, la compatibilitatea material-mediu de transport, la eventuala utilizare a structurii capilare, cât şi la valoarea vidului realizat.

În condiţii constructive impuse exprimarea dependenţei fluxului transportat de condiţiile hidrodinamice şi termice se realizează, de regulă, pe bază de măsurători experimentale.

În acest sens se utilizează o diversitate mare de instalaţii de testare, diferenţiate de regulă de proprietăţile fluidelor, care schimbă căldura [1-4].

Lucrarea este axată pe această direcţie urmărind caracterizarea unor tuburi termice aluminiu - acetonă cu sau fără structură capilară.

Cercetarea experimentală

Au fost realizate, în vederea caracterizării, 5 tuburi termice acetonă - aluminiu a căror prezentare este dată în tabelul 1.

Pentru confecţionarea acestora s-au parcurs etapele : debitarea şi curăţirea ţevilor; realizarea elementelor de închidere şi a inelelor de presare a plasei pe perete; croirea şi cutarea structurii (numai pentru structurile din plasă metalică); tragerea şi fixarea structurii cu inele(suprafaţa inelelor de apăsare a fost de 5 - 10% din suprafaţa expusă; inelele au fost realizate din oţel de arc); spălarea structurii şi tubului cu solvenţi; montarea şi sudarea , după caz, a elementelor de închidere; încărcarea lichidului de lucru, vidarea şi ermetizarea tubului.

Conf.dr.ing.TĂNASE DOBRE, Universitatea Politehnica - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

Tabelul 1

CARACTERISTICI CONSTRUCTIVE ALE TUBURILOR TERMICE UTILIZATE

Simbol	Material teacă	Lungime, m	Structură capilară	Volum acetonă, cm^3
I	ţeavă Al Ø 32x2	0,7	2 straturi 320 mesh	60
II	ţeavă Al Ø 32x2	0,7	4 straturi 320 mesh	60
III	ţeavă Al Ø 32x2	0,7	împâslitură fibră sticlă	60
IV	ţeavă Al Ø 22x1,5	0,52	arterială îmbrăcată în plasă Bz 100 mesh	40
V	ţeavă Al Ø 32x2	0,7	fără	80

caracteristicile structurilor capilare utilizate		
	P, m^2	h_{max}, cm acetonă
- 2 straturi plasă inox 320 mesh	$9,48.10^{-11}$	10,2
- 4 straturi plasă inox 320 mesh	$8,6.10^{-11}$	10,2
- împâslitură fibră sticlă	$8,1.10^{-11}$	8,2
- arterial în plasă Bz 100 mesh	3.10^{-10}	4

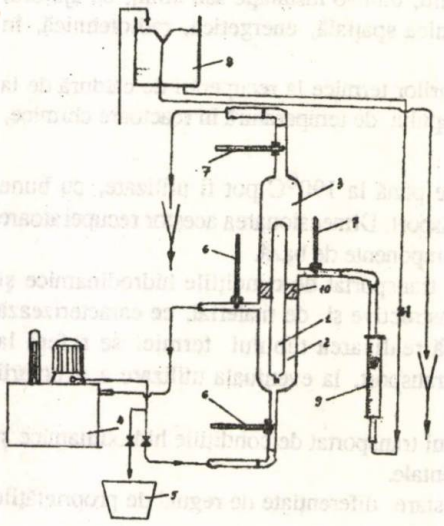


Fig.1.Schema instalaţiei de caracterizare a tuburilor termice: *1* - tub termic; *2* - fierbător; *3* - condensator; *4* - ultratermostat; *5* - vas gradat; *6* - termometre traseu apă caldă; *7* - termometre traseu apă rece; *8* - vas nivel constant; *9* - rotametru pentru traseul apei reci; *10* - izolaţie termică cu rol de separare

Se precizează că : la fixarea plasei s-au utilizat inele din 5 în 5 cm; montarea plasei cutate se face astfel ca în lungul tubului să rămână o fantă fără structură cu rol de a permite descărcarea vaporilor acumulabil sub structura capilară ; realizarea vidării s-a făcut cu o pompă de vid, ce poate asigura o presiune absolută de 1 mm Hg, pe toată durata vidării tuburile fiind imersate în apă cu gheaţă; în toate cazurile ermetizarea s-a făcut prin capsare; toate tuburile au fost testate ca funcţionalitate prin imersare în apă la fierbere şi răsturnare.

Pentru determinarea dependenţei fluxului transportat de condiţiile hidrodinamice şi termice s-a utilizat instalaţia din figura 1, în care se urmăreşte punerea fierbătorului tubului într-un curent tubulent de lichid fierbinte de temperatură constantă, respectiv a condensatorului într-un curent de lichid rece măsurabil în ce priveşte debitul şi entalpia la intrare şi ieşire.

Exploatarea instalaţiei s-a făcut după secvenţa de mai jos:

Se porneşte ultratermostatul fixând temperaturile de lucru (60, 70, 80, 90, 95 în cazul utilizării apei ca fluid cald) şi se aşteaptă atingerea acestuia; se porneşte circuitul apei calde; odată cu alimentarea cu apă caldă se începe alimentarea cu apă rece cu debite măsurabile (10-60 l/h); se urmăreşte timp de 5 - 10 min. atingerea regimului staţionar şi se citesc temperaturile de intrare şi respectiv ieşire pentru cele două fluide.

Valorificarea măsurătorilor efectuate constă în calculul debitului de căldură transferat, respectiv a fluxului prin raportarea acestuia la suprafaţă, pentru fiecare măsurătoare efectuată.

Tabelul 2

MĂSURĂTORI EXPERIMENTALE PRIVIND CARACTERIZAREA TUBURILOR TERMICE

Nr. crt.	Simbol tub	Apă rece			Apă caldă		Q, w	q, w/m^2
		debit, l/h	temperatură intrare	ieşire	temperatură intrare	ieşire		
1	V	10	12,2	27,6	59	58	178	6870
2	II	10	13,3	28,8	61	60	180	7086
3	I	10	12,2	29,9	60	59	205	8051
4	III	10	12	25	61	60,5	151	5129
5	V	10	11,8	39,8	87,4	86	324	12461
6	II	10	11,8	38,7	87,3	86,2	312	12285
7	I	10	11,5	41,2	87,5	86,1	343	13400
8	III	10	12,5	45,5	88	86,5	382	12900
9	V	60	11,5	16	59	56,5	313	12046
10	II	60	10,9	14	60,5	58,5	215	8494
11	I	60	13,5	18,8	60,5	58	245	9666
12	III	60	10,5	12,8	61	60	160	5445

Toate măsurătorile au fost efectuate în condiţii în care lungimea zonei de fierbere şi a celei de condensare a tubului termic au fost egale.

Prin modificarea temperaturii fluidului cald şi a debitului celui rece se evidenţiază dependenţa $q = f(\Delta t_{max}, w_c)$.

În acelaşi timp prin raportarea fluxului obţinut pentru tuburile cu structură capilară la cel pentru tubul gravitaţional se obţine o caracterizare a eficienţei utilizării structurii capilare , dar şi o departajare între acestea. O completare a acestei caracterizări rezultă şi din figura 7 care dă, comparativ, înregistrarea vitezei de răspuns a unor tuburi termice.

În tabelul 2 se prezintă un set de date măsurate, cât şi valorificarea acestora. Figurile 2 - 6 concentrează (pentru fiecare tub termic), prin prisma celor arătate, măsurătorile experimentale.

Interpretarea rezultatelor. Concluzii

Din cele prezentate rezultă ca fiind importante următoarele aspecte :

a) Aşa cum era de aşteptat , pentru tuburile cu structură fluxul transportat depinde de poziţia de aşezare fiind de 1,5 - 3 ori mai mare la aşezarea verticală decât la cea orizontală (observaţia este cel mai bine susţinută de reprezentarea din figura 5);

b) În cazul tuburilor cu structură capilară hidrodinamica curgerii în zona de condensare are influenţe mici asupra fluxului termic disipat; pentru tubul gravitaţional influenţa este mult mai puternică. Figurile 2 - 5 justifică această afirmaţie. Comportarea diferenţiată este explicabilă: astfel pentru tuburile gravitaţionale intensificarea curgerii externe în zona de condensare crează condiţii de micşorare a temperaturii pe suprafaţa interioară a tubului şi prin aceasta creşte posibilitatea apariţiei de microzone noi de condensare cu efect direct asupra fluxului termic; structurile capilare dispersează condensul practic pe toată suprafaţa, astfel că nu mai există posibilitatea dezvoltării de noi microzone de condensare.

c) Dintre structurile capilare folosite, aşa cum se observă din figurile 3 şi 4, rezultatele cele mai bune se obţin cu cele din două straturi plasă OL inox 320 mesh. Urmează apoi cele din 4 straturi plasă OL inox 320 mesh şi din împâslitură din fibre de sticlă.

d) Se constată că diferenţe mari între temperatura de intrare a fluidului cald în fierbătorul tubului şi cea a fluidului rece, ce intră în condensator (Δt_{max}, - mare), permit obţinerea de fluxuri termice mari. Comportarea este normală fiind explicată prin creşterea intensităţii fierberii şi condensării în tub odată cu Δt_{max}. Astfel temperatura mare a lichidului în fierbător determină valori ridicate pentru forţa motoare a fierberii şi implicit un flux termic mare. Dacă în acelaşi timp temperatura în zona răcită este mică, atunci forţa motoare a condensării devine mare, determinând în consecinţă valori pentru fluxul termic.Se crează astfel condiţii de existenţă pentru tot tubul, a unui flux termic mare, ştiind că în condiţii de regim staţionar $q_f = q_c$

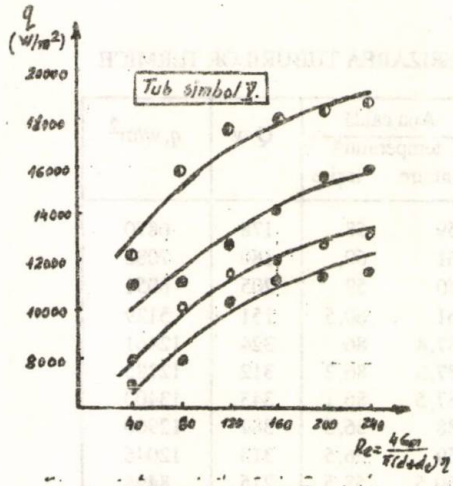


Fig.2. Dependența q de Re și Δt_{max}

Δt_{max}: ● - 50, ○ - 60, ⊕ - 70, ◐ - 80; așezare verticală

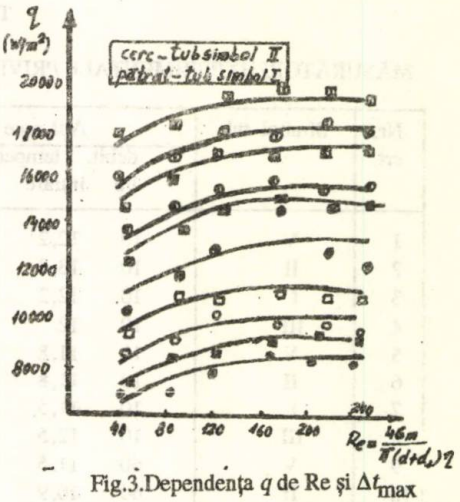


Fig.3.Dependența q de Re și Δt_{max}

Δt_{max}: ●,■ - 50; ○,□ -60; ⊗,⊠ -70; ◐,◨ - 80; ⊕,⊞-90; așezare verticală

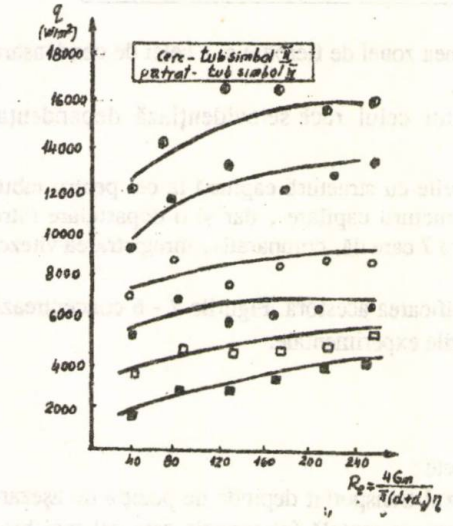


Fig.4.Dependența q de Re și Δt_{max}

Δt_{max}: ●,■ -50;○,□-60;⊗,-70;◐,-80;așezare orizontală

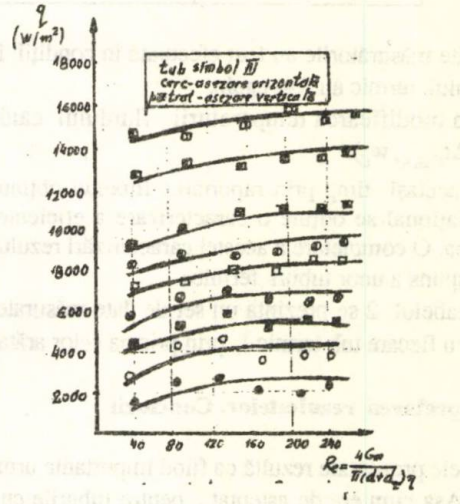


Fig.5.Dependența q de Re și Δt_{max}

Δt_{max}:●,■-50;○,□-60;⊗,⊠-70;◐,◨-80;⊞-90

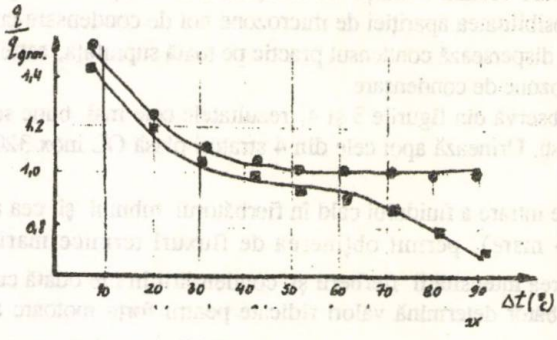


Fig.6.Variația q/qgrav.funcție de Δt_{max} pentru tubul simbol II:

● Re=40; ■ Re=240

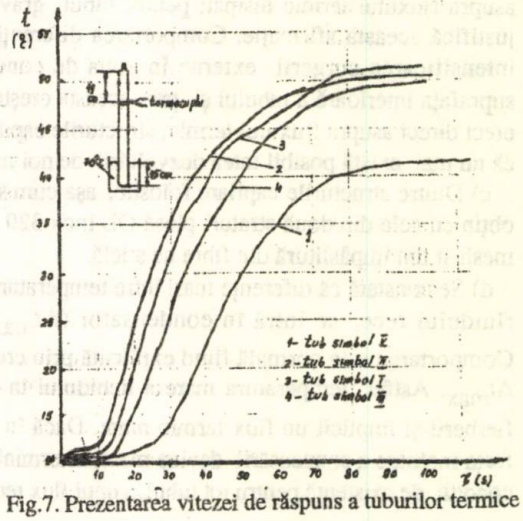


Fig.7. Prezentarea vitezei de răspuns a tuburilor termice

e) Din figura 6, dar şi din celelalte, rezultă clar că utilizarea structurii capilare în tuburile termice duce la valori ale fluxului transferat mai mari (uneori chiar de 2 ori) faţă de cele gravitaţională, numai la valori mici ale diferenţei de temperatură între capetele tubului (intrările celor 2 fluide).

La diferenţe de temperatură mari, în poziţie verticală, tubul gravitaţionale are aceleaşi performanţe ca şi cele mai bune tuburi cu structură capilară.

f) Se remarcă, în raport cu cele din figura 7, că viteza de răspuns a tuburilor cu structură capilară este mai mare faţă de cele fără structură. Din aceeaşi figură se poate deduce că, în condiţii de conversie naturală în zona de condensare, tuburile cu structură sunt mai eficiente (se observă că acestea ajung la peste 50°C temperatura exterioară a peretelui, pe când cele gravitaţionale depăşesc uşor doar 40°C). Viteza de răspuns mare a tuburilor cu structură capilară poate fi explicată prin capacitatea de dispersare a condensului de către structura capilară, care face ca suprafaţa de condensare să intre foarte repede în lucru.

Este de precizat că din alte măsurători s-a constatat că diferenţele între vitezele de răspuns ale tuburilor cu structură faţă de cele gravitaţionale cresc odată cu reducerea lui Δt_{max} fapt ce confirmă explicaţia de mai sus.

Prin prezentarea realizării şi caracterizării funcţionale a unor tuburi termice acetonă - aluminiu s-a urmărit, fără însă a se face o precizare expresă în acest sens, să se arate capacitatea acestora de a servi transferului de căldură, în schimbătoare ce pot fi mai simple şi poate mai eficiente decât cele clasice.

Notaţii

P	- permeabilitatea structurii capilare,	m^2;
h_{max}	- înălţimea maximă de ridicare capilară	cm ;
q	- flux termic,	w/m^2;
q_c	- flux termic la condensare,	w/m^2;
q_f	- flux termic la fierbere,	w/m^2;

Bibliografie

1. BIELEGAN, I.C., Tubul termic, Ed.Tehnică, Buc., 1983
2. EASILEV, L.I., KISELEV, G.V. şi MATVEEV, N.I., Teploobmenki utilizatorî na teplovîh trubah, Acad. Nauk Bieloruskii, SSR, Nauka i tehnica, Minsk, 1985
3. RIMINI, B. şi SOHERO, F., Tech.Ital., **49**, nr.6, 1984, p.285
4. BIDKOVSKI, A.V. şi SAVIN, I.V., Elecktron.obraz.Mater., nr.4, 1985, p.61

Intrat în redacţie : 27 III 1991

ION ILIUŢĂ
SORIN BÎLDEA
OVIDIU MUNTEAN

Modelarea reactoarelor gaz-lichid cu umplutură udată

III. Absorbţia dioxidului de carbon în soluţii de monoetanolamina

C.Z.: 66.023

A rigorous mathematical model is developed for the simulation of absorption in a packed column.
For the solving of the diffusion and reaction equations around gas-lichid interface was used the orthogonal collocation method and for the integration of the mathematical model equations of the reactor a general computing programe, based on Runge-Kutta method of fourth order, was developed. The solving metods were exemplified by the carbon dioxide absorbtion in monoethanolamine solutions.

În multe procese industriale amestecurile gazoase sunt contactate cu lichide în vederea reţinerii unor componenţi din faza gazoasă (eliminarea dioxidului de carbon din gazele de sinteză , a dioxidului de sulf din gazele reziduale etc.) sau obţinerii unui produs de reacţie utilizabil (sinteza acidului azotic, azotatului de amoniu, bicarbonatului de sodiu, acidului acetic etc.), [12].

Modelul complet al unui reactor gaz-lichid presupune cuplarea ecuaţiilor de bilanţ de masă la nivelul reactorului (macroscopic) cu ecuaţiile de difuzie şi reacţie chimică în faza lichidă în apropierea interfeţei.

În cazul general, soluţionarea modelului matematiic este posibilă doar prin utilizarea unor metode numerice.

Ecuaţiile de bilanţ la nivelul macroscopic sunt ecuaţii diferenţiale cu condiţii iniţiale sau ecuaţii algebrice şi rezolvarea lor nu pune de obicei probleme deosebite.

Ecuaţiile de difuziune şi reacţie chimică în jurul interfeţei gaz-lichid în stratul stagnant lichid sunt ecuaţii diferenţiale cu condiţii la limită. De cele mai multe ori, integrarea numerică a acestor ecuaţii în lungul reactorului a fost evitată prin utilizarea unor factori de amplificare a absorbţiei sau de utilizare a fazei lichide [10], calculaţi "apriori" în diferite cazuri particulare de reacţii şi reactoare şi aplicaţi apoi local pentru a calcula fluxurile prin interfaţă.

Pentru cazul general, metoda diferenţelor finite a fost aplicată de Bontozoglou şi Karabelas (1991), [11] pentru absorbţia simultană a hidrogenului sulfurat şi dioxidului de carbon în soluţii alcaline.

De Leye şi Froment (1986), [1] au aplicat o metodă de "shooting" pentru absorbţia dioxidului de carbon în monoetanolamină şi a hidrogenului sulfurat şi dioxidului de carbon în dietanolamină.

Pentru probleme cu condiţii la limită, eficienţa metodei reziduurilor ponderate şi a colocaţiei ortoganale (Finlayson 1972, Villadsen şi Michelsen 1978) [3,9] este bine cunoscută. Ho şi Lee (1980), [5], au aplicat metoda colocaţiei ortogonale pentru soluţionarea ecuaţiilor de bilanţ în filmul de lichid, într-un reactor cu amestecare perfectă, în cazul unui proces ipotetic.

Lucrarea de faţă continuă preocupările anterioare [13, 14] şi prezintă soluţionarea modelului matematic al unui reactor cu umplutură udată, în care rezolvarea ecuaţiilor de bilanţ în stratul stagnant lichid a fost realizată, de data aceasta, prin colocaţie ortogonală. Metoda este exemplificată pentru absorbţia dioxidului de carbon în soluţii de monoetanolamină, Rezultatele sunt comparate cu cele obţinute de De Leye şi Froment (1986), [1].

Ing. ION ILIUŢĂ, ing. SORIN BÎLDEA şi prof.dr.ing. OVIDIU MUNTEAN, Universitatea Politehnica - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

Modelul matematic al reactorului

Absorbţia unui gaz într-un absorbant lichid poate fi descrisă în cazul unei reacţii singulare prin ecuaţia stoichiometrică :

$$A_{(G)} + bB_{(L)} \rightarrow \text{Produşi} \qquad (1)$$

Reacţia în faza lichidă este, în numeroase cazuri, ireversibilă, cu viteza de reacţie de forma $V_{RA}=k\cdot C_A^n\cdot C_B^m$ în care m, n iau de obicei valori 0 , 1 sau 2.

Pentru un reactor cu umplutură udată ecuaţiile modelului matematic pot fi deduse în următoarele ipoteze simplificatoare:

- regim staţionar de funcţionare ;
- circulaţia fazelor în reactor se realizează în contracurent şi este considerată ideală cu deplasare (curgere piston) ;
- regimul termic de operare este izoterm ;
- faza gazoasă conţine un singur component A solubil în faza lichidă, în care se află reactantul B, restul componenţilor gazoşi sunt consideraţi inerţi ;
- componentul B nu se vaporizează la temperatura din reactor ;
- presiunea este constantă în lungul reactorului.

Considerând un element diferenţial de reactor de înălţime dz (fig.1) şi având în vedere ipotezele simplificatoare , ecuaţiile modelului matematic, pentru o reacţie rapidă în raport cu transferul de masă , sunt :

- ecuaţia de bilanţ molar pentru faza gazoasă,

$$\frac{d D_{MG}}{dz} = - N_{A0} \cdot a_v \cdot S \qquad (2)$$

- ecuaţia de bilanţ molar a lui A în faza gazoasă,

$$\frac{D_{MG}}{P} \cdot \frac{d P_{AG}}{dz} = - N_{A0} \cdot a_v \cdot S \qquad (3)$$

- ecuaţia de bilanţ molar a lui A în faza lichidă,

$$D_{VL} \cdot \frac{d C_A}{dz} = N_{A\delta} \cdot a_v \cdot S - V_{RA} \cdot [(1 - \varepsilon_G) - a_v \cdot \delta_L] \qquad (4)$$

- ecuaţia de bilanţ molar a lui B în faza lichidă,

$$D_{VL} \cdot \frac{d C_B}{dz} = b \cdot N_{A0} \cdot a_v \cdot S \qquad (5)$$

în care :

$$N_{A0} = k_G \cdot (P_{AG} - P_{Ai}) = - D_A \cdot \frac{d C_A}{dx} \Big|_{x=0} \qquad (6)$$

$$N_{A\delta} = - D_A \cdot \frac{d C_A}{dx} \Big|_{x=\delta_L} \qquad (7)$$

iar la $z = 0$ $D_{MG} = D_{MG,1}$; $P_{AG} = P_{AG,1}$; $C_A = C_{A,1}$; $C_B = C_{B,1}$ (8)

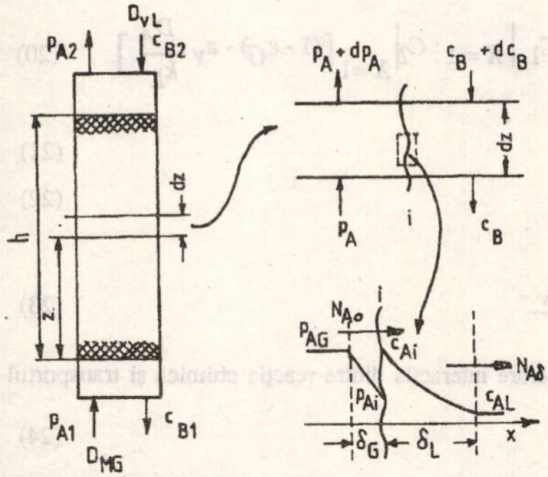


Fig.1.Reactorul cu umplutură

Fluxurile de la interfaţă şi de la limita strat stagnant-zona convectivă se deduc prin rezolvarea ecuaţiei de difuzie şi reacţie chimică pentru participanţii la reacţie, care se reduce în cazul reacţiei (1) la :

$$D_A \cdot \frac{d^2C_A}{dx^2} - V_{RA} = 0 \tag{9}$$

$$D_B \cdot \frac{d^2C_B}{dx} - b \cdot V_{RA} = 0 \tag{10}$$

cu următoarele condiţii la limită deduse din :

- continuitatea fluxului molar de A prin interfaţa gaz-lichid,

$$x=0 \qquad -D_A \cdot \frac{d\,C_A}{dx}\Big|_{x=0} {}^{a_V} = k_G \cdot (P_{AG} - P_{Ai}) \tag{11}$$

- nevolatilitatea lui B,

$$x=0 \qquad \frac{d\,C_B}{dx}\Big|_{x=0} = 0 \tag{12}$$

- continuitatea fluxului molar de A la limita strat stagnant - zonă convectivă

$$x=\delta_L \qquad -D_A \cdot \frac{d\,C_A}{dx}\Big|_{x=\delta_L} \cdot a_V = V_{RA} \cdot [(1-\varepsilon_G) - a_V \cdot \delta_L)] \tag{13}$$

$$C_B = C_{BL} \tag{14}$$

În vederea rezolvării numerice ecuaţiile (9,10) şi condiţiile la limită (11-14) se adimensionalizează prin introducerea variabilelor :

$$C_1 = C_A/C_{A1}\,,\; C_2 = C_B/C_{BL,1},\; X = x/\delta_L,\; C_{A1} = P_{A1}/H_A \tag{15}$$

obţinându-se ecuaţiile (se consideră reacţia chimică de ordinul 2) :

$$\frac{d^2C_1}{dX^2} = Ha_1^2 \cdot C_1 \cdot C_2 \tag{16}$$

$$\frac{d^2C_2}{dX^2} = b \cdot Ha_2^2 \cdot C_1\, C_2 \tag{17}$$

şi condiţiile la limită :

$$X=0 \qquad -\frac{d\,C_1}{dX}\Big|_{X=0} = \frac{k_G}{k_L} \cdot \left(P_{AG}/C_{A1} - H_A \cdot C_1 \,\Big|\, X=0\right) \tag{18}$$

$$\frac{d\,C_2}{dx}\Big|_{X=0} = 0 \tag{19}$$

$$X=1 \qquad -\frac{d\,C_1}{dX}\Big|_{X=1} = \frac{k \cdot C_{BL,1}}{k_L \cdot a_V} \cdot C_1 \,\Big|_{X=1} \cdot C_2\Big|_{X=1} \left[(1-\varepsilon_G) - a_V \cdot \frac{D_A}{k_L}\right] \tag{20}$$

$$C_2\,|X=1 = C_{2,L} \tag{21}$$

în care :

$$Ha_1 = \frac{(k \cdot C_{BL,1} \cdot D_A)^{1/2}}{k_L} \tag{22}$$

$$Ha_2 = \frac{(k \cdot C_{A1} \cdot D_B)^{1/2} \cdot D_A}{D_B \cdot k_L} \tag{23}$$

sunt grupurile adimensionale Hatta, care iau în considerare interacţia dintre reacţia chimică şi transportul difuzional al lui A şi B în stratul stagnant, iar

$$C_{2,L} = C_{BL}/C_{BL,1} \tag{24}$$

Factorul de amplificare a transferului de masă se calculează cu relaţia :

$$E = \frac{N_{A0}}{k_L \cdot (C_{Ai} - C_A)} \tag{25}$$

Rezolvarea modelului matematic

Pentru calcul înălţimii stratului de umplutură, precum şi a variaţiei principalelor mărimi cu înălţimea umpluturii (debitul de gaz, concentraţia reactantului *B* în faza lichidă, presiunea parţială a reactantului *A* în faza gazoasă) este necesară soluţionarea simultană a sistemului de ecuaţii diferenţiale de ordinul 1 (2-5) şi a sistemului de ecuaţii de ordinul 2 (9, 10).

Integrarea ecuaţiilor (2-5) se face numeric utilizând metoda Runge - Kutta de ordinul IV cu pas variabil.

Ecuaţiile (16-17) cu condiţiile la limită (18-21) se discreditează prin colocaţie, utilizând procedura descrisă de Finlayson (1972), [3]. Se obţine următorul sistem de ecuaţii algebrice :

$$\sum_{i=1}^{n+2} B_{k,i} \cdot C_{1i} = Ha_1^2 \cdot C_{1k} \cdot C_{2k} \tag{26}$$

$$\sum_{i=1}^{n+2} B_{k,i} \cdot C_{1i} = b \cdot Ha_2^2 \cdot C_{1k} \cdot C_{2k} \tag{27}$$

$$\sum_{i=1}^{n+2} A_{1,i} \cdot C_{1i} = -\frac{k_G}{k_L} \cdot \left(\frac{P_A}{C_{A1}} - H_A \cdot C_{11}\right) \tag{28}$$

$$\sum_{i=1}^{n+2} A_{1,i} \cdot C_{2i} = 0 \tag{29}$$

$$\sum_{i=1}^{n+2} A_{n+2,i} \cdot C_{1i} = -\frac{kC_{BL1}}{k_L \cdot a_v} \cdot \left((1 - \varepsilon_G) - a_v \cdot \delta_L\right) \cdot C_{1,n+2} \cdot C_{2,n+2} \tag{30}$$

$$C_{2,n+2} = C_{2L} \tag{31}$$

Sistemul de ecuaţii (26-31) se rezolvă utilizând metoda Newton Raphson.

Reactorul de absorbţie a dioxidului de carbon în soluţie de monoetanolamină

Absorbţia dioxidului de carbon în monoetanolamină poate fi descrisă de următoarea reacţie globală,

$$\underset{(A)}{CO_2} + 2\,\underset{(B)}{R\text{-}NH_2} \overset{k}{\rightleftarrows} \underset{(D)}{RNHCOO^-} + \underset{(E)}{RNH_3^+} \tag{32}$$

cu viteza de reacţie dată de expresia (Danckwertz şi Sharma, 1966), [2] (în condiţiile de presiune ridicată şi temperatură scăzută corespunzătoare procesului de adsorbţie) :

$$V_{RA} = k \cdot C_A \cdot C_B \tag{33}$$

Cinetica reacţiei (32) a fost studiată de Faurholt ş.a. (1925) [2], care prin prelucrarea datelor experimentale au găsit dependenţa de temperatură a constantei de viteză. Valorile constantei de viteză concordă foarte bine cu cele furnizate de Sharma (1966) [2], care sunt prezentate în tabelul 1.

Obţinerea unor rezultate , care să reflecte cât mai fidel realitatea din reactorul gaz-lichid, este condiţionată de determinarea cu suficientă exactitate a parametrilor necesari dimensionării reactorului.

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTEI DE VITEZĂ LA DIFERITE TEMPERATURI

t, ^{0}C	18	25	35	42
k, 1/mol · s	5100	7600	13000	14400

Aceştia se referă la :
- cinetica procesului (constante de viteză, coeficienţi de transfer de masă);
- echilibrul interfazic (constanta Henry, presiuni de vapori);
- circulaţia fazelor (vitezele superficiale ale gazului şi lichidului, aria interfacială, secţiunea reactorului, pierderea de presiune).

Pentru determinarea coeficientului parţial de transfer de masă în faza gazoasă s-a utilizat relaţia (Laurent şi Charpantier, 1974), [4] :

$$k_G = C \cdot \frac{\dot{D}_{MG}}{P \cdot M_G} \cdot (a'_V \cdot d_u)^{-1,7} \cdot \left(\frac{\dot{D}_{MG} \cdot d_u}{\eta_G}\right)^{-0,3} \cdot \left(\frac{\eta_G}{\rho_G \cdot D_G}\right)^{-0,5} \qquad (34)$$

în care : $C = \begin{cases} 2,3 \text{ pentru } d_u < 15 \text{ mm} \\ 5,23 \text{ pentru } d_u > 15 \text{ mm} \end{cases}$

iar pentru calcularea coeficientului parţial de transfer de masă în faza lichidă s-a utilizat relaţia (Onda ş.a.1968), [6] :

$$k_L = 0,0051 \cdot \left(\frac{\eta_L \cdot \sigma}{\rho_L}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{u_L \cdot \rho_L}{a_V \cdot \eta_L}\right)^{2/3} \cdot \left(\frac{\eta_L}{\rho_L \cdot D_A}\right)^{-1/2} \cdot (a'_V \cdot d_p)^{0.4} \qquad (35)$$

în care d_p este diametrul caracteristic al umpluturii şi se calculează cu relaţia :

$$d_p = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{a_V} \qquad (36)$$

Aria interfacială s-a calculat utilizând relaţia (Onda ş.a. 1968), [6] :

$$\frac{a_V}{a'_V} = 1 - \exp\left\{-1,45 \cdot \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L}\right)^{0,75} \left(\frac{\dot{D}_{mL}}{a'_V \cdot \eta_L}\right)^{0.1} \left(\frac{\dot{D}^2_{mL} \cdot a'_V}{\rho_L{}^2 g}\right)^{-0,05} \left(\frac{\dot{D}^2_{mL}}{\rho_L \cdot \sigma_L \cdot a'_V}\right)^{0.2}\right\} \qquad (37)$$

Pentru calculul coeficienţilor de difuziune ai dioxidului de carbon şi metanolaminei în soluţii de monoetanolamină au fost utilizate datele furnizate de Danckerwertz şi Sharma (1966), [2] :

$$D_{CO_2\text{-MEA}}(T_i) = D_A = D_{CO_2\text{-}H_2O}(T_i) \cdot \frac{D_{MEA\text{-MEA}}(T)}{D_{MEA\text{-}H_2O}(T)} \qquad (38)$$

$$D_{MEA\text{-MEA}}(T_i) = D_B = D_{MEA\text{-MEA}}(T) \cdot \frac{D_{CO_2\text{-}H_2O}(T_i)}{D_{CO_2\text{-}H_2O}(T)} \qquad (39)$$

În relaţiile (38,39) $T = 25^0$C, iar $T_i = 42^0$C.

Pentru coeficienţii de difuziune ai dioxidului de carbon în apă la diferite temperaturi s-au utilizat datele furnizate de Thomas şi Adams (1965), iar pentru coeficientul de difuziune al monoetanolaminei în soluţii de monoetanolamină la 25^0C şi apă s-au utilizat datele experimentale ale lui Thomas şi Furzer (1962).

Valorile coeficienţilor de difuziune ai dioxidului de carbon şi monoetanolaminei în apă la 25^0C sunt :

$$D_{CO_2\text{-}H_2O} = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \; ; \; D_{MEA\text{-}H_2O} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Proprietăţile fizico-chimice ale amestecului gazos şi ale fazei lichide s-au calculat utilizând relaţii de mediere a proprietăţilor componenţilor celor două faze.

Rezultate

Rezultatele dimensionării reactorului de adsorbţie a dioxidului de carbon în soluţii de monoetanolamina pentru date de intrare uzual întâlnite în reactoarele industriale sunt prezentate în tabelul 2.

Diametrul reactorului este 1,05 m, iar ca umplutură s-au utilizat inele Pall de oţel cu diametrul de 0,05 m. Pentru raţia de absorbant s-a utilizat valoarea de 0,397 kmol MEA/kmol inert.

Concentraţia monoetanolaminei în soluţiile utilizate este de obicei cuprinsă între 15 - 20 %, [12].

Profilele de concentraţie şi presiune parţială pentru MEA şi dioxidul de carbon în faza lichidă şi faza gazoasă în lungul reactorului şi profilele de concentraţie ale dioxidului de carbon şi MEA în filmul de lichid se regăsesc în figura 2.

Având în vedere valoarea factorului de amplificare şi profilele de concentraţie în stratul stagnant rezultă că reacţia poate fi considerată de pseudoordinul 1 la partea superioară a reactorului şi de ordinul 2 la baza reactorului.

Există o foarte bună corelare între rezultatele obţinute de De Leye şi Froment (1986)[1], care au soluţionat modelul matematic al reactorului printr-o metodă "shooting" şi cu ajutorul factorului de amplificare şi rezultatele prezentate în această lucrare obţinute in urma discretizării ecuaţiilor de difuziune şi reacţie chimică din filmul de lichid utilizând colocaţia ortogonală (tabelul 3).

Tabelul 2

REZULTATELE DIMENSIONĂRII REACTORULUI DE ADSORBŢIE A DIOXIDULUI DE CARBON ÎN MONOETANOLAMINĂ

Mărimea		Baza reactorului	Vârful reactorului
D_{VL}	m^3/s	0,02216	0,02216 *)
D_{MG}	kmol/s	0,13825 *)	0,12059
P_{AG}	atm	1,954 *)	$5,107 \cdot 10^{-4}$ *)
C_A	$kmol/m^3$	0,0	0,0
C_B	$kmol/m^3$	0,435	2,14 *)
E		6,42	19,027
Înălţimea stratului de umplutură : 11 m			

*) valori de intrare

Tabelul 3

COMPARAREA REZULTATELOR

Mărimi		De Leye şi Froment (1988) aproximativ	"shooting"	Lucrarea de faţă colocaţie ortogonală
H	m	11,0	10,95	11,0
$P_{AG,2}$	atm	$7,15 \cdot 10^{-4}$	$7,15.10^{-4}$	$4,83 \cdot 10^{-4}$
C_{B2}	$kmol/m^3$	2,22	2,22	2,14
$P_{AG,1}$	atm	1,954	1,939	1,954
C_{B1}	$kmol/m^3$	0,435	0,449	0,435

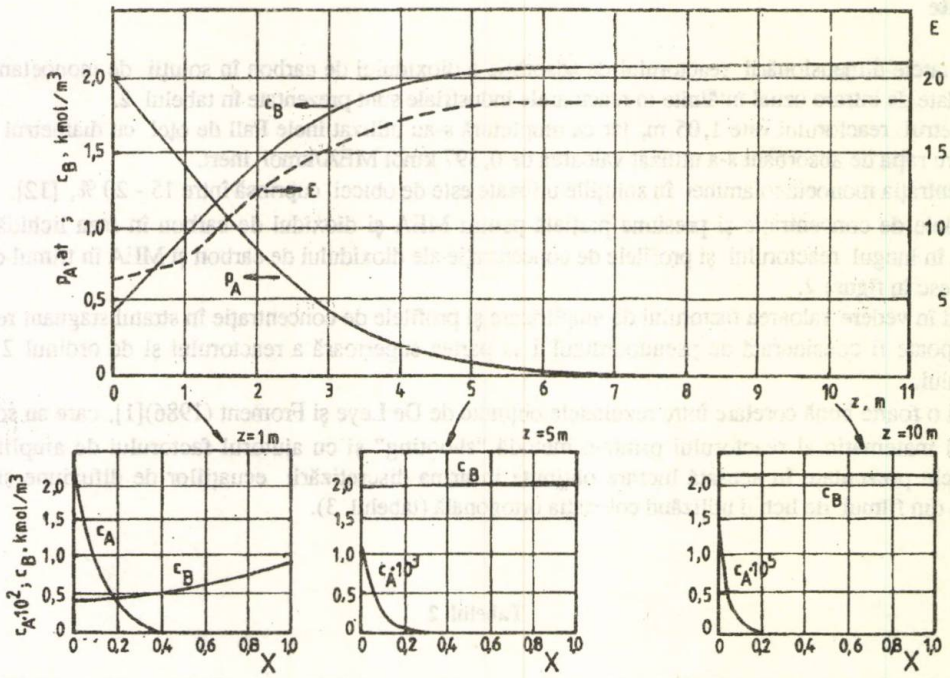


Fig.2. Variaţia presiunii parţiale a lui *A* , concentraţiei lui *B*, factorul de amplificare în lungul reactorului şi profilele de concentraţie în stratul stagnant lichid la diferite înălţimi ale umpluturii

Concluzii

Modelul matematic complet al reactorului (ecuaţiile de bilanţ din filmul de lichid şi ecuaţiile de bilanţ în lungul reactorului) poate fi rezolvat, cu un efort de calcul rezonabil, prin colocaţie ortogonală cuplată cu o metodă de integrare a ecuaţiilor diferenţiale cu condiţii iniţiale. Rezultatele obţinute sunt foarte apropiate de cele determinate de De Leye şi Froment (1986), [1].

Deşi metoda aproximativă utilizată pentru soluţionarea modelului matematic al reactorului de absorbţie a dioxidului de carbon în MEA furnizează rezultate comparabile cu cele obţinute prin integrarea ecuaţiilor de difuziune şi reacţie chimică în stratul stagnant de lichid , performanţele ridicate ale calculatoarelor actuale permit soluţionarea completă a modelului matematic.

Notaţii

A - matrice de colocaţie pentru discretizarea derivatelor de ordinul 1;

a_V - aria interfacială pe unitatea de volum de umplutură, m^2/m^3;

a'_V - aria suprafeţei uscate de umplutură pe unitatea de volum de umplutură, m^2/m^3;

B - matrice de colocaţie pentru discretizarea derivatelor de ordinul 2;

C_A - concentraţia dioxidului de carbon în faza lichidă, kmol/m^3;

C_B - concentraţia MEA în faza lichidă, kmol/m^3;

$C_{1,2}$ - concentraţii adimensionale;

D_A - coeficientul de difuziune al dioxidului de carbon în faza lichidă, m^2/s;

D_B - coeficientul de difuziune al MEA în faza lichidă, m^2/s;

D_{MG} - debitul molar de gaz, kmol/m^3 ;

D_{MG} - fluxul molar de gaz, kmol/m^2 s;

D_{mL} - fluxul masic de lichid, kg/m^2 s;

D_G - coeficientul de difuziune al dioxidului de carbon în faza gazoasă, m^2/s;

d_p - diametrul caracteristic al umpluturii, m;

d_u - diametrul inelelor Pall, m;

D_{VL} - debitul volumetric de lichid , m^3/s;

E - factorul de amplificare a absorbţiei ;

g - acceleraţia gravitaţională, m^2/s;

H_A - constanta Henry, $kmol/m^3$ atm;

$Ha_{1,2}$ - modulul Hatta;

k - constanta vitezei de reacţie, $m^3/kmol$ s;

k_G - coeficientul parţial de transfer de masă în faza gazoasă, $kmol/m^2$ h atm;

k_L - coeficientul parţial de transfer de masă în faza lichidă, m/s;

M_G - masa moleculară medie a gazului , kg/kmol;

n - numărul punctelor de colocaţie;

P_A - presiunea parţială a dioxidului de carbon, atm;

u_L - viteza superficială a lichidului, m/s;

x - coordonata normală pe interfaţa gaz-lichid, m;

X - coordonata adimensională normală pe interfaţa gaz-lichid

z - coordonata axială, m;

Litere greceşti

ε - fracţia de goluri a umpluturii , m^3/m^3;

ε_G - fracţia de gaz, m^3/m^3;

η - viscozitatea, kg/m s;

σ_c - tensiunea superficială la suprafaţa umpluturii, N/m;

σ_L - tensiunea superficială a lichidului, N/m;

ρ - densitatea, kg/m^3;

Indici

G - faza gazoasă;

i - interfaţa gaz-lichid;

L - faza lichidă;

i - intrarea în reactor.

Bibliografie

1. De LEYE, L. şi FROMENT, G.F., Computers & Chem.Eng., **10**, nr.5, 1968, p.493
2. DANCKWERTZ, P.V. şi SHARMA, M.M., Chem.Eng., **10**, 1966, p.243
3. FINLAYSON, B.A., The method of weighted residuals and variational principles, Academic Press,, New-York, 1972
4. LAURENT, A. şi CHARPANTIER, J.C., Chem.Engng. J., **8**, 1974, p.85
5. Ho, S.P. şi Lee, S.T., Chem.Engng.Sci., **35**, 1980, p.1139
6. ONDA, K., SADA, E., KOBAYASHI, T. şi FUJINE, M., Chem.Engng.Sci., **25**, 1970, p.759
7. SHARMA, M.M. şi DANCKWERTZ, P.V., Chem.Engng.Sci., **18**, 1963, p.729
8. THOMAS, W.J. şi FURZER, I.A., Chem.Engng.Sci., **17**, 1962, p.115
9. VILLADSEN, J. şi MICHELSEN, M.L., Solution of differential equation models by polynomial aproximation, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1978
10. MIHAIL, R. şi MUNTEAN, O., Reactoare chimice, Ed. Didactică şi Pedagogică , Bucureşti, 1983
11. BONTOZOGLOU, V. şi KARABELAS, J.A., Ind.Eng.Chem.Res., **30**, 1991, p.2598
12. STRĂTULĂ, C., Purificarea gazelor, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1984
13. IONIŢĂ, L. şi MUNTEAN, O., Rev.Chem.(Bucureşti), **38**, nr.10, 1987, p.903
14. IONIŢĂ, L., NAGY, I. şi MUNTEAN, O., Rev.Chim.(Bucureşti), **42**, nr. 8-9, 1991, p.424

Intrat în redacţie : 22 VII 1992

ELENA HOPÎRTEAN
VIORICA COSMA

Electrodul membrană Cd^{2+} - selectiv, EMIS-Cd

II.Selectivitatea şi răspunsul electrodului la agenţi complexanţi

C.Z.: 541.135.5

The EMIS-Cd coefficients of selectivity to some metallic cations and halides, as well as its response to Cd^{2+} complexing agents are presented. The selectivity coefficients were determined by the mixed solution (i.e. primary and interferent ions) method, the results being used graphically or in calculations.

The electrode shows a good selectivity to the Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} cations ($p^K_{Cd,N}$ values ranging 1.49 - 3.48), while the Ag^+, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}, Cu^{2+} and Pb^{2+} are strong interferents. Among the halides, the weakest interferent is I^- ($p^K_{Cd,I} = 3.75$), while the Cl^- and Br^- are a little stronger than I^- ($p^K_{Cd,Cl} = 2.30$; $p^K_{Cd,Br} = 2.25$). As compared to the NTA and EDTA complexing agents, the electrode presents a linear response but a Subnernstian and pH dependent one.

Coeficientul de selectivitate a unui electrod reprezintă raportul între concentraţia de primar ce poate fi determinată cu acesta, în prezenţa unei cantităţi cunoscute de ion interferent şi concentraţia ionului interferent respectiv. Altfel spus, coeficientul de selectivitate reflectă raportul dintre concentraţia ionului primar, şi respectiv interferent, la care răspunsul electrodului faţă de ionul primar rămâne neafectat.

Expresia generală pentru potenţialul electrodului membrană selectiv la ionul M (ion primar), alături de care se află ionul interferent N, este :

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln (a_M + K_{M,N}\, a_N) \qquad (1)$$

unde : $K_{M,N}$ reprezintă coeficientul de selectivitate [1, 2].

În literatura de specialitate [3, 4] se semnalează coeficienţii de selectivitate ai electrodului membrană Cd^{2+} - selectiv pentru o serie de ioni metalici şi anioni, aceştia variind de la autor la autor. De asemenea este semnalat faptul că Ag(I), Hg(II), Hg(I) şi Cu(II) deteriorează complet electrodul [5], iar în privinţa halogenurilor I^- este cel mai puţin interferent (pK=6), Cl^- şi Br^- fiind interferenţi mai puternici ($pK = 2$) [4].

Oxidanţii şi reducătorii [2] interferează în răspunsul electrodului, ajungând să-l blocheze, dar efectul este reversibil [6]. Johansson şi Edström [7] au fost primii care au atras atenţia asupra sensibilităţii EMIS-Cd la sisteme redox.

În literatura de specialitate s-a studiat şi răspunsul electrodului la agenţi complexanţi [8, 9] şi este semnalat faptul că răspunsul electrodului în aceste situaţii este puternic influenţat de *p*H.

În lucrare se prezintă studiul detailat privind selectivitatea şi răspunsul la agenţi complexanţi ai electrodului EMIS-Cd, elaborat pe bază de CdS-Ag_2S prezentat şi caracterizat într-o lucrare anterioară [10-13].

Dr.chim. ELENA HOPÎRTEAN şi chim. VIORICA COSMA, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca

Partea experimentală

S-au utilizat utrmătoarele soluţii : azotat de cadmiu 10^{-4} M de forţă ionică J=0,32; azotat de nichel, de cobalt, de zinc, de plumb 10^{-1}M. şi 1 M; soluţie de clorură de potasiu 10^{-1} M, iodură de potasiu şi bromură de potasiu 10^{-2} M; azotat de potasiu 0,32 M; soluţie tampon de *p*H=4,7 (0,2M în acid acetic şi 0,2 M în acetat de sodiu); soluţie tampon de *p*H=9 (borax 10^{-2}). Aceste soluţii (stoc sau auxiliare) au servit la prepararea seturilor de soluţii pe care s-a făcut studiul.

Determinările s-au făcut cu pH-metru "pH=100". S-au utilizat electrodul EMIS-Cd de construcţie proprie şi electrodul de referinţă de calomel saturat cu dublă joncţiune (a doua punte de sare KNO_3 1 M) (RAD). Măsurătorile s-au efectuat în soluţii agitate (agitator magnetic) la 20 ± 1^0C.

Rezultate şi discuţii

Selectivitatea EMIS-Cd în prezenţa cationilor metalici

S-a determinat pe seturi de soluţii cu J = 0,32 şi *p*H=4,7 menţinând constantă concentraţia de ion primar $10^{-4}MCd^{2+}$ şI variind concentraţia de ion interferent : Co^{2+}, Ni^{2+} şi Zn^{2+} (metoda soluţiilor mixte).

Rezultatele obţinute sunt prezentate grafic în figura 1.

Din reprezentările grafice s-au determinat valorile exponenţilor concentraţiei interferentului $pC_i = pN$ (fig.1) şi ale ionului primar pCd, corespunzător punctului de intersecţie a celor două porţiuni liniare ale răspunsului electrodului.

S-a calculat exponentul coeficientului de selectivitate cu relaţia :

$$pK_{Cd,N} = -\log K_{Cd,N} = -\log\frac{[Cd^{2+}]}{[N]} = pCd - pN \qquad (2)$$

În cazul ionului Pb^{2+} s-a lucrat cu trei electrozi TAA, TAA^{250}, şi $S^{200}_{r\text{-}1\text{-}80}$, rezultatele fiind prezentate în figura 2.

Folosind valorile corespunzătoare de Pb pentru cei trei electrozi, valorile exponenţilor coeficientului de selectivitate calculate cu formula (2) sunt: $pK_{Cd,Pb} = 0,75$ pentru electrodul TAA ; $pK_{Cd,Pb} = 0,78$ în cazul electrodului TAA^{250} şi respectiv $pK_{Cd,Pb}=0,5$ pentru electrodul $S^{200}_{r\text{-}1\text{-}80}$. Materialul electrodic obţinut prin precipitare cu TAA (tioacetamidă) este superior celui obţinut prin precipitare cu sulfură de sodiu.

Valorile coeficienţilor de selectivitate determinate sunt prezentate în tabelul 1, alături de date din literatură.

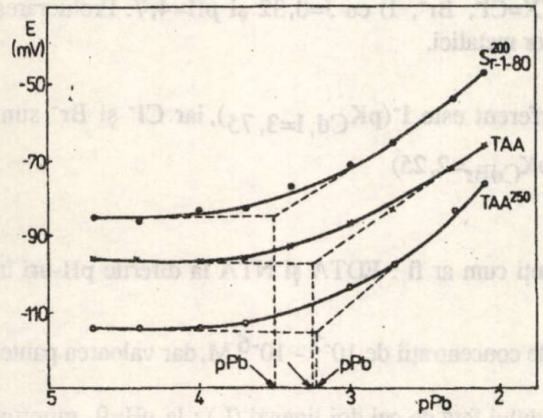


Fig.1. Răspunsul electrodului EMIS-Cd în soluţii cu concentraţie constantă de Cd^{2+} şi variabilă de ion interferent

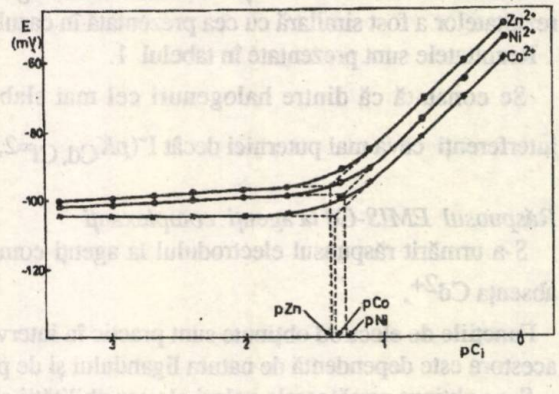


Fig.2. Răspunsul EMIS-Cd în soluţii cu concentraţii constante de Cd^{2+} şi variabilă de Pb

Tabelul 1

COEFICIENȚII DE SELECTIVITATE AI EMIS-Cd

Ion interferent	*p*Cd	*p*N	$pK_{Cd,N}$	$pK_{Cd,N}^{a}$	$pK_{Cd,N}^{b}$
Co^{2+}	4,00	1,35	2,65	1,69	4,30
Ni^{2+}	4,00	1,28	2,72	1,49	5,30
Zn^{2+}	4,00	1,38	2,62	3,48	4,00
Pb^{2+}	4,00	3,25	0,75	-0,78	0,30
Cu^{2+}	4,00	4,02	-0,02	-	-
Ag^{+}	4,00	5,02	-1,02	-	-
Hg_2^{2+}	4,00	4,54	-0,54	-	-
Hg^{2+}	4,00	4,34	-0,34	-	-
Cl^{-}	4,00	1,70	2,30	-	2
Br^{-}	4,00	1,75	2,25	-	2
I^{-}	4,00	0,25	3,75	-	6

Pentru determinarea selectivității față de ionii cu interferență mai mare, (Cu(II), Ag(I) și Hg(II)) concentrația de interferență a acestora s-a calculat pe baza volumului de soluție de interferent de concentrație cunoscută, care determină modificarea bruscă a potențialului. S-a stabilit că un volum de 0,1 ml soluție de $Cu(NO_3)_2$ 10^{-1}M de $AgNO_3 10^{-2}$M de 0,03 ml $Hg(NO_3)_2$ 10^{-1}M și respectiv $Hg(NO_3)_2 10^{-1}$ M, adăugate la 100 ml soluție de $Cd^{2+}10^{-4}$M determină modificarea bruscă a potențialului electrodului cu sute de milivolți. S-au calculat concentrațiile de interferență și respectiv exponenții coeficienților de selectivitate prezentați în tabelul 1.

Așa cum rezultă în tabelul 1 exponenții coeficienților de selectivitate determinați diferă de cei din literatură și care de altfel sunt și ei diferiți de la autor la autor.

În baza datelor prezentate în tabelul 1 rezultă că EMIS-Cd realizat este selectiv față de Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} și Pb^{2+}, iar răspunsul electrodului este puternic afectat de prezența Cu^{2+}, Ag^{+}, Hg^{2+} și Hg^{2+} fără însă ca electrodul să se deterioreze în profunzime (electrodul poate fi reactivat).

Selectivitatea față de halogenuri

Coeficienții de selectivitate față de halogenuri s-au determinat pe seturi de soluții cu concentrație constantă de Cd^{2+} 10^{-4}M și variabilă de halogenură (X=Cl^{-}, Br^{-}, I) cu J=0,32 și *p*H=4,7. Prelucrarea rezultatelor a fost similară cu cea prezentată în cazul ionilor metalici.

Rezultatele sunt prezentate în tabelul 1.

Se constată că dintre halogenuri cel mai slab interferent este I^{-}($pK_{Cd,I=3,75}$), iar Cl^{-} și Br^{-} sunt interferenți ceva mai puternici decât I^{-}($pK_{Cd,Cl}$=2,30, pK_{CdBr}=2,25)

Răspunsul EMIS-Cd la agenți complexanți

S-a urmărit răspunsul electrodului la agenți complexanți cum ar fi : EDTA și NTA la diferite pH-uri în absența Cd^{2+}.

Funcțiile de electrod obținute sunt practic în intervalul de concentrații de 10^{-2} - 10^{-6} M, dar valoarea pantei acestora este dependentă de natura ligandului și de pH.

S-au obținut următoarele valori ale sensibilității electrodului față de cei doi liganzi (L) : la *p*H=9, raportul mV/pL este de 27 pentru NTA și de 20,5 pentru EDTA; la *p*H=4,7 este de 16,7 pentru EDTA și de 12,2 pentru NTA.

Potenţialul electrodului se stabilizează mai greu în prezenţa agenţilor complexanţi, iar timpul de răspuns este mai mare de 5 min (în mediu acid şi neutru), iar în mediu bazic potenţialul electrodului se stabilizează uşor şi timpul de răspuns este de 1 min. Faptul că EMIS-Cd prezintă un răspuns liniar, chiar subnernstian oferă largi posibilităţi de utilizare a acestuia mai ales în titrări potenţiometrice.

Concluzii

Prin studiul întreprins s-au determinat coeficienţii de selectivitate a EMIS-Cd, respectiv exponenţii acestora, faţă de cationii metalici comuni, faţă de halogenuri şi s-a urmărit comportarea acestuia în soluţii de agenţi complexanţi ai Cd^{2+}. Electrodul EMIS-Cd este selectiv faţă de Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} şi Pb^{2+} (tabelul 1). Ionii Ag^{+}, Hg^{2+}, Hg^{2+} şi Cu^{2+} sunt interferenţi puternici ai electrodului, dar fără să deterioreze electrodul în profunzime, acesta putând fi regenerat prin şlefuirea suprafeţei cu materiale abrazive.

Coeficienţii de selectivitate determinaţi diferă de cei găsiţi în literatură, care de altfel sunt diferiţi de la autor la autor. Studiul selectivităţii faţă de Pb a evidenţiat faptul că asupra coeficientului de selectivitate are influenţă şi modul concret de preparare a materialului electrodic pe bază de sulfuri (natura agentului de precipitare, condiţionarea).

Selectivitatea electodului faţă de Cl^{-} şi Br^{-} este comparabilă cu cea raportată în literatură, dar este cu două ordine de mărime mai scăzută în cazul I^{-} (tabelul 1).

Răspunsul la agenţi complexanţi în absenţa Cd^{2+} este liniar dar subnernstian într-un larg domeniu de concentraţie (10^{-1} - 10^{-6}M).

În limitele impuse de coeficienţii de selectivitate, electrodul EMIS-Cd îşi poate găsi largi aplicaţii analitice.

Bibliografie

1. SRINIVASAN, K. şi RECHNITZ, G.A., Anal.Chem., **41**, 1969, p.1203
2. PUNGOR, E. TOTH, K., PAPAY, M.K. şi PALOS, L., Anal.Chim.Acta, **109**, 1979, p.279
3. BRAND, M.J., MILITELLO, J.J. şi RECHNITZ, G.A., Anal.Lett., **2**, 1969, p.523
4. MASCINI, M şi LIBERTI, A., Anal.Chim.Acta., **53**, 1971, p.202
5. HEIJNE, G.J.M., LINDEN van der LINDEN, W.E., Anal. Chim.Acta., **98**, 1978, p.221
6. PICK, J., TOTH, K. şi PUNGOR, E., Simpozionul I.U.P.A.C., Selective Ion-Senzitive Electrodes, U.W.I.S.T. Carfiff, 1973
7. JOHANSSON, G. şi EDSTRÖM, K., Talanta, **19**, 1972, p.1623
8. HAIJNE, G.J. şi van der LINDEN, W.E., Anal.Chim.Acta., **96**, 1978, p.13
9. SEKERKA, J. şi LECHNER, J.F., Anal.Lett., **A.11**, nr.5, 1978, p.415
10. HOPÎRTEAN, E. şi COSMA, V., date nepublicate
11. LINGNER, H., HOPÎRTEAN, E., HORN, M. şi COSMA, V., Brevet R.S.R. nr.87517, din 26 febr. 1985
12. HOPÎRTEAN, E. şi COSMA, V., Brevet R.S.R. nr.95495, din nov.1988
13. HOPÎRTEAN, E. şi COSMA, V., Brevet R.S.R. nr.98786, din 28 iulie 1989

Intrat în redacţie : 1 IV 1991

STELIANA CREŢU
SANDA VIŞAN
MARGARETA TOMESCU
TEODORA BADEA

Efecte inhibitoare de coroziune determinate de derivaţi de alchilcianamină (fosfaţi şi boraţi) pentru oţelul carbon în medii de acid sulfuric

C.Z.: 620.19

The corrosion inhibition effects of some alkylcyanamine borates and phosphates upon OL 37, in a 10 % sulphuric acid medium were studied by gravimetric and potentiostatic methods. The inhibition efficiency and the corrosive process control method were determined

Diferite grupe funcţionale ale combinaţiilor organice posedă capacitatea de a frâna coroziunea fierului şi a oţelului în acizi prin reducerea vitezei de desfăşurare a reacţiilor parţiale de coroziune-ionizare a metalului şi reducerea oxidantului din mediu, acţionând ca inhibitori anodici, catodici, sau micşti [1 - 13].

Există mai multe teorii, ce încearcă să explice mecanismul de inhibare a coroziunii, ca de exemplu: frânarea coroziunii datorită adsorbţiei compuşilor organici pe suprafaţa metalică, prin intermediul electronilor disponibili [5, 8, 10];frânarea coroziunii prin formarea unui film superficial de produşi cu masă moleculară mare, ca rezultat al reducerii, hidrolizei, sau polimerizării [11] etc.

Partea experimentală

Studiul experimental s-a efectuat prin determinarea gravimetrică a vitezei de coroziune şi respectiv prin trasarea curbelor de polarizare anodice şi catodice, în regim potenţiostatic. Determinările au fost efectuate în soluţie de 10 % H_2SO_4, în absenţa şi în prezenţa inhibitorilor, la diferite concentraţii. S-au testat în calitate de inhibitori de coroziune boraţi de alchil (C_{12-18}), cianamină(I, II, III, IV) şi fosfaţi de alchil (C_{12-18}) cianamină (V, VI, VII) dodecilcianamină(VIII) sintetizaţi de noi. Probele au fost confecţionate din oţel carbon 37 cu următoarea compoziţie : 0,16 C, 0,66% Mn, 0,13 % Si, 0,36 % P, 0,029% S. Pentru testele gravimetrice, probele cu dimensiunile 50x30x2 mm au fost polisate cu hârtie metalografică 210, degresate în acetonă, uscate cu hârtie de filtru şi păstrate în exicator 24 h înainte de cântărire; cântărirea s-a făcut la balanţa analitică cu precizia de 0,00001g. S-a lucrat cu trei probe paralele expuse într-un volum de 250 cm^3 soluţie, menţinând temperatura constantă de $(18 \pm 2)^0C$. Timpul de expunere la coroziune a fost de 2 h pentru probele în prezenţă de inhibitori fosfatici. Probele de oţel expuse coroziunii în soluţii de acid sulfuric 10% cu adaos de inhibitori boraţi de alchilcianamină s-au studiat la $(25\pm1)^0C$ timp de 24 h.

Curbele de polarizare au fost trasate în regim potenţiostatic, folosind tehnica polarizării în trepte de 30 mV/min şi electrod de calomel saturat (ECS) în calitate de electrod de referinţă.

Prof.dr.ing.STELIANA CREŢU şi conf.dr.ing.SANDA VIŞAN, Academia de Studii Economice - Bucureşti. Facultatea de Management.
Prof.dr.ing.MARGARETA TOMESCU şi conf.dr.ing. TEODORA BADEA, Universitatea Politehnica - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

Rezultate experimentale şi discuţii

a) Teste gravimetrice

Rezultatele testelor gravimetrice privind acţiunea de protecţie a boraţilor şi fosfaţilor de alchilcianamină pentru OL 37 în soluţie de H_2SO_4 10% sunt prezentate în tabelele 1, 2 şi 3.

Conform rezultatelor prezentate în tabelul 1, soluţia de acid sulfuric 10% este un mediu puternic agresiv pentru OL 37. În prezenţa inhibitorilor pe bază de boraţi de alchilcianamină (I-IV), viteza de coroziune scade odată cu creşterea concentraţiei de inhibitor de la 0,025 la 1 % (condiţiile testate), crescând astfel şi eficienţa de inhibare P (%). La concentraţii de peste 0,2 % inhibitor, viteza de coroziune este cu mult mai mică decât în absenţa acestuia. În aceste condiţii, eficienţa procesului de inhibare depăşeşte 50% pentru toţi inhibitorii testaţi. S-a lucrat la concentraţii mai mari de inhibitor faţă de cazul utilizării fosfaţilor, deoarece la concentraţii de 0,025-0,15% eficienţa de inhibare este mai mică, sau comparabilă cu a materiei prime, dodecilamina(VIII). Acţiunea protectoare scade în ordinea : I > II > IV > III > VIII (fig.1).

Tabelul 1

EFICIENŢA ACŢIUNII DE PROTECŢIE A BORAŢILOR DE ALCHILCIANAMINE ASUPRA COROZIUNII OL 37 ÎN SOLUŢII 10% H_2SO_4

Codul inhibitor	Concentraţie inhibitor, %					
	1,00	0,20	0,15	0,10	0,05	0,025
I	88,03	71,08	53,3	48,08	42,61	46,47
II	79,25	56,49	55,18	51,23	41,46	46,92
III	60,1	41,50	39,20	36,23	34,48	35,47
IV	70,15	50,61	49,20	48,67	36,23	37,63
VIII	60,00	55,60	52,77	51,85	51,11	29,96

* Determinări gravimetrice :

$$P(\%) = \frac{v^0 - v^i}{v^0} \cdot 100, \text{ în care :}$$

v^0 este viteza de coroziune în absenţa inhibitorului, g/m^2h;

v^i - viteza de coroziune în prezenţa inhibitorului, g/m^2h.

Tabelul 2

VITEZA DE COROZIUNE A OL 37 ÎN 10% H_2SO_4 ÎN PREZENŢA FOSFAŢILOR DE ALCHILCIANAMINĂ, v, $g/m^2 \cdot h$ (DUPĂ 2 h)

Inhibitor, cod	Concentraţie, %				
	0(martor)	0,025	0,05	0,10	0,15
V	118,800	2,800	1,724	1,220	1,230
VI	118,800	42,500	35,085	26,000	25,500
VII	118,800	48,820	47,500	41,000	39,750
VIII[x]	118,800	83,200	58,076	57,200	56,100

* dodecilcianamină ca materie primă

Tabelul 3

EFICIENŢA ACŢIUNII DE PROTECŢIE A FOSFAŢILOR DE ALCHILCIANAMINĂ ASUPRA COROZIUNII OL 37 ÎN SOLUŢIE 10 % H_2SO_4, %

Inhibitor, cod	Concentraţie inhibitor , %			
	0,025	0,050	0,100	0,150
V	97,64	98,54	98,94	98,98
VI	64,22	70,46	78,11	78,53
VIII	58,90	60,01	65,42	56,54
VIII	29,96	51,11	51,85	52,77

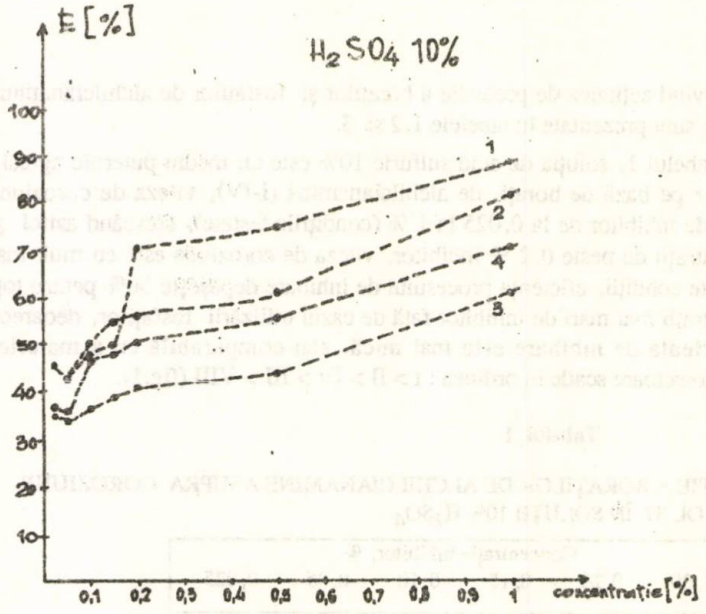


Fig.1. Variaţia eficienţei de inhibare a coroziunii sulfurice (10% acid sulfuric) pe suport de OL 37, funcţie de concentraţia inhibitorilor boraţi de alchilcianamină: *1* - inhibitorul I; *2* - inhibitorul II; *3* - inhibitorul III; *4* - inhibitorul IV

Inhibitorii de tip fosfaţi de alchilcianamină studiaţi prezintă efecte protectoare importante, chiar la concentraţia de 0,025 %. Astfel, dacă inhibitorul V produce o scădere de aproape 20 de ori a vitezei de coroziune faţă de soluţia fără inhibitor, inhibitorul VIII duce la o scădere doar la jumătate. Inhibitorii VI şi VII au la această concentraţie efecte aproape identice. Odată cu creşterea concentraţiei inhibitorilor, scad vitezele de coroziune în toate cazurile, ducând implicit la creşterea eficacităţii de protecţie, ce atinge valori de peste 50%. Cel mai eficient este inhibitorul V, ce prezintă eficacităţi de protecţie de 97% chiar la o concentraţie de 0,025%. Cel mai puţin eficient este inhibitorul VIII. Deci se justifică astfel transformarea alchilcianaminei în fosfaţi.

b) Teste electrochimice

Curbele de polarizare anodice şi catodice trasate în soluţia de acid sulfuric 10% în absenţa şi în prezenţa a 0,1 % inhibitor sunt prezentate în figurile 2 şi 3.

Cu ajutorul curbelor de polarizare s-au determinat curenţii de coroziune prin metoda Stern- extrapolarea pantelor Taffel cu potenţialul de coroziune [1] şi s-a calculat gradul de control anodic şi catodic cu relaţia următoare :

$$\%C_c = \frac{\eta_c}{\eta_c + \eta_a} \cdot 100 ; \qquad \% C_a = \frac{\eta_a}{\eta_c + \eta_a} \cdot 100$$

în care: C_c, C_a reprezintă gradul de control catodic şi respectiv anodic;

η_c, η_a - polarizaţia catodică, respectiv anodică la mari densităţi de curent.

Pe baza parametrilor electrochimici prezentaţi în tabelele 4 şi 5 se pot face următoarele consideraţii privind acţiunea protectoare a oţelului în acid sulfuric 10 % de către inhibitorii studiaţi.

Astfel, pentru boraţii de alchilcianamină se apeciază următoarele :

- potenţialul de coroziune Σ_{cor} este puţin influenţat de prezenţa inhibitorilor, deplasându-se uşor spre valori mai electropozitive;
- curentul de coroziune i_{cor} este puternic modificat de prezenţa inhibitorilor, fiind de circa 10 ori mai mic decât în absenţa inhibitorilor. Curentul de coroziune cel mai mic s-a obţinut în prezenţa inhibitorului (I), respectiv 0,64 mA/cm^2 şi cel mai mare în prezenţa inhibitorului (III) 2,6 mA/cm^2 ceea ce concordă cu determinările gravimetrice;
- procesul de coroziune se desfăşoară cu un control preponderent catodic. Dacă în soluţia acidă fără inhibitori, procesul de coroziune are loc cu un control mixt, aproape egal anodic şi catodic, în prezenţa inhibitorilor boraţi de alchilcianamină gradul de control catodic depăşeşte 70%.

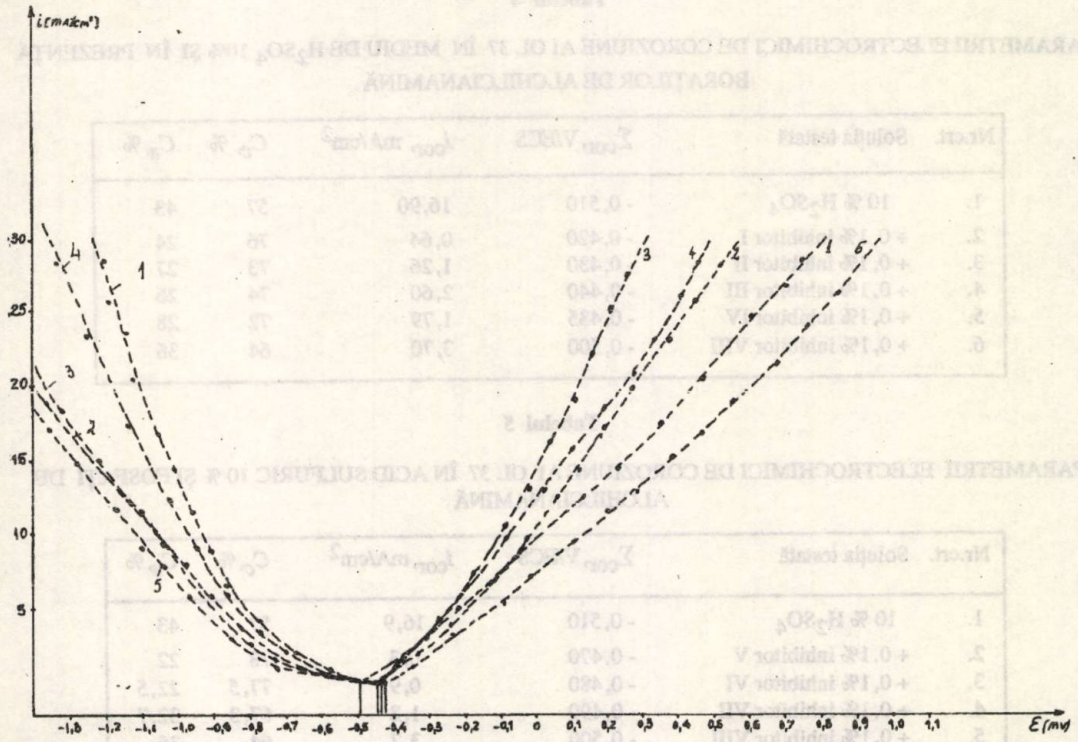


Fig.2. Curbe de polarizare anodice şi catodice ale OL 37 în acid sulfuric 10% şi în prezenţă de inhibitor de coroziune borat de alchilcianamină 0,1%; 1-1'acid fără inhibitor : 2-2'acid + inhibitor I; 3-3'acid + inhibitor II; 4-4'acid + inhibitor III; 5-5'acid + inhibitor IV

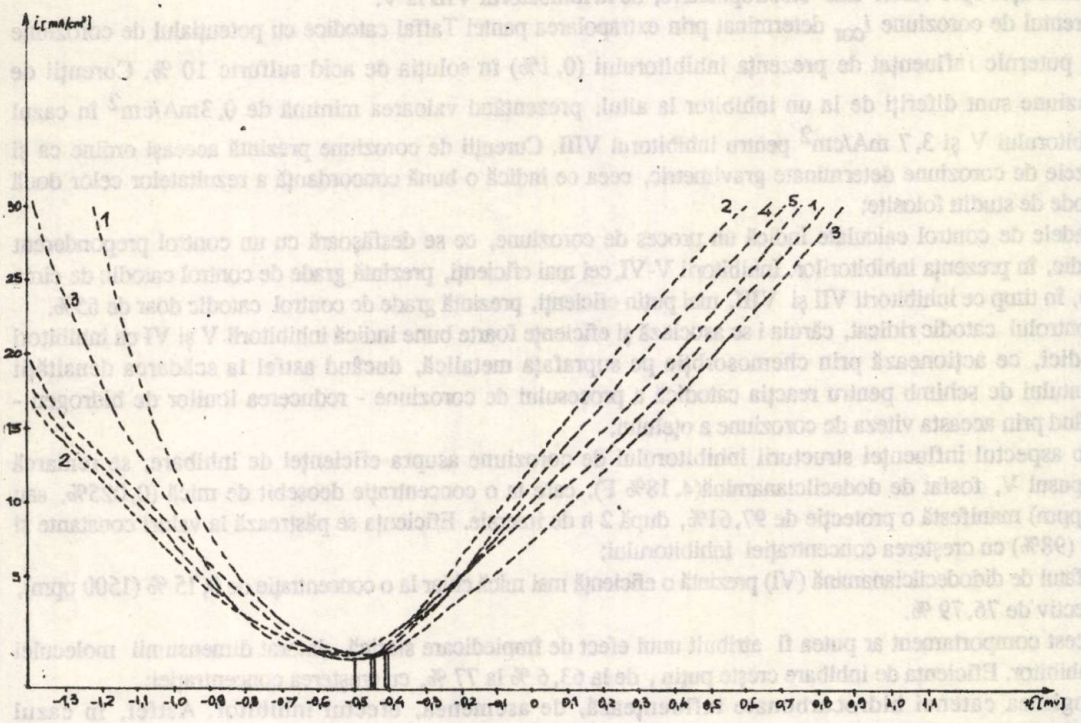


Fig.3.Curbe de polarizare ale OL 37 în soluţie 10 % de acid sulfuric în prezenţă de 0,1% inhibitor fosfat de alchilcianamină: 1-1' acid fără inhibitor; 2-2' acid + inhibitor V; 3-3'acid + inhibitor VI; 4-4'acid + inhibitor VII; 5-5'acid + inhibitor VIII

Tabelul 4

PARAMETRII ELECTROCHIMICI DE COROZIUNE AI OL 37 ÎN MEDIU DE H_2SO_4 10% ŞI ÎN PREZENŢA BORAŢILOR DE ALCHILCIANAMINĂ

Nr.crt.	Soluţia testată	Σ_{cor}, V/ECS	i_{cor}, mA/cm^2	C_c, %	C_a, %
1.	10 % H_2SO_4	- 0,510	16,90	57	43
2.	+ 0,1% inhibitor I	- 0,420	0,64	76	24
3.	+ 0,1% inhibitor II	- 0,430	1,26	73	27
4.	+ 0,1% inhibitor III	- 0,440	2,60	74	26
5.	+ 0,1% inhibitor IV	- 0,435	1,79	72	28
6.	+ 0,1% inhibitor VIII	- 0,500	3,70	64	36

Tabelul 5

PARAMETRII ELECTROCHIMICI DE COROZIUNE AI OL 37 ÎN ACID SULFURIC 10 % ŞI FOSFAŢI DE ALCHILCIANAMINĂ

Nr.crt.	Soluţia testată	Σ_{cor}, V/ECS	i_{cor}, mA/cm^2	C_c, %	C_a, %
1.	10 % H_2SO_4	- 0,510	16,9	57	43
2.	+ 0,1% inhibitor V	- 0,470	0,3	78	22
3.	+ 0,1% inhibitor VI	- 0,480	0,9	77,5	22,5
4.	+ 0,1% inhibitor VII	- 0,490	1,8	67,3	32,7
5.	+ 0,1% inhibitor VIII	- 0,500	3,7	64	36

Pentru fosfaţii de alchilcianamină se apreciază :

- potenţialul de coroziune Σ_{cor} măsurat după 15 min de la introducerea electrodului în soluţia de studiat s-a deplasat uşor spre valori mai electropozitive, de la inhibatorul VIII la V;
- curentul de coroziune i_{cor} determinat prin extrapolarea pantei Taffal catodice cu potenţialul de coroziune este puternic influenţat de prezenţa inhibitorului (0,1%) în soluţia de acid sulfuric 10 %. Curenţii de coroziune sunt diferiţi de la un inhibitor la altul, prezentând valoarea minimă de 0,3mA/cm^2 în cazul inhibitorului V şi 3,7 mA/cm^2 pentru inhibitorul VIII. Curenţii de coroziune prezintă aceeaşi ordine ca şi vitezele de coroziune determinate gravimetric, ceea ce indică o bună concordanţă a rezultatelor celor două metode de studiu folosite;
- gradele de control calculate indică un proces de coroziune, ce se desfăşoară cu un control preponderent catodic, în prezenţa inhibitorilor. Inhibitorii V-VI, cei mai eficienţi, prezintă grade de control catodic de circa 78%, în timp ce inhibitorii VII şi VIII, mai puţin eficienţi, prezintă grade de control catodic doar de 65%.

Controlul catodic ridicat, căruia i se asociază şi eficienţe foarte bune indică inhibitorii V şi VI ca inhibitori catodici, ce acţionează prin chemosorbţie pe suprafaţa metalică, ducând astfel la scăderea densităţii curentului de schimb pentru reacţia catodică a procesului de coroziune - reducerea ionilor de hidrogen - frânând prin aceasta viteza de coroziune a oţelului;

- sub aspectul influenţei structurii inhibitorului de coroziune asupra eficienţei de inhibare, se remarcă compusul V, fosfat de dodecilcianamină(4,18% F), care la o concentraţie deosebit de mică (0,025%, sau 250 ppm) manifestă o protecţie de 97,61%, după 2 h de imersie. Eficienţa se păstrează la valori constante şi mari (98%) cu creşterea concentraţiei inhibitorului;
- fosfatul de didodecilcianamină (VI) prezintă o eficienţă mai mică chiar la o concentraţie de 0,15 % (1500 ppm), respectiv de 76,79 %.

Acest comportament ar putea fi atribuit unui efect de împiedicare sterică, datorat dimensiunii moleculei de inhibitor. Eficienţa de inhibare creşte puţin , de la 63,6 % la 77 %, cu creşterea concentraţiei;

- lungimea catenei hidrocarbonate influenţează, de asemenea, efectul inhibitor. Astfel, în cazul stearilcianaminei (VII), eficienţa este cu mult mai mică decât în cazul dodecilcianaminei (66,1 % faţă de 98,9%, la concentraţia de 0,15%);

- materia primă, dodecilcianamina, de exemplu, prezintă o eficienţă de protecţie de aproximativ 50% la o concentraţie de 0,05%, şi rămâne practic constantă cu creşterea concentraţiei. Diferenţa mare între valorile eficienţei de inhibare a coroziunii manifestate de către materia primă şi fosfatul de dodecilcianamină justifică transformarea acesteia în fosfat, în condiţiile unui proces tehnologic relativ simplu.

Concluzii

Fosfaţii de alchilcianamină prezintă efecte de inhibare a procesului de coroziune a oţelului carbon în acid sulfuric 10 %, diferite în funcţie de natura inhibitorului şi de concentraţia acestuia (respectiv de structura inhibitorului).

La concentraţia maximă testată de 0,1%, fosfatul de dodecilcianamină(V) prezintă eficienţa de protecţie de 98%, pe deplin satisfăcătoare pentru protecţia metalului în timpul decapării în acizi, sau în alte utilizări. Ceilalţi inhibitori fosfatici prezintă eficienţe de 66-76%.

Boraţii de alchilcianamină manifestă proprietăţi inhibitoare de coroziune pentru OL 37 în mediu de acid sulfuric 10 %, dar la concentraţii mai mari decât inhibitorii de alchilcianamină.

Eficienţa lor de inhibare este de peste 50%, dar la concentraţii de peste 0,15%.

Fosfaţii şi boraţii de alchilcianamină sunt inhibitori de coroziune preponderent catodici, având gradul de control catodic de peste 70%.

Pentru protecţia antisulfurică a OL 37 se recomandă, deci, fosfaţii de alchilcianamină şi în special fosfatul de dodecilcianamină, în concentraţii de 0,25 . . . 0,15 %, când o eficienţă de 97,64 - 98,98 %.

Bibliografie

1. UHLIG, H.H., Corrosion and Corrosion Control, John Wiley and Sons Inc., New-York, London, 1965, p.235
2. RANEY, M.W., Corrosion Inhibitors Manufactures and Technology, Noayes Data Corporation, New York, New Jersey, 1976
3. CONSTANTINESCU, M. şi BADEA, T., Coroziunea şi protecţia anticorozivă, Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1978
4. CREŢU, S., COJOCARU, V. şi ANTONESCU, T., Metalurgia, **38**, nr.7, 1986, p.354
5. KOBAYASHI, K. şi FUJII, S., Européan Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara 1970, p.187
6. CREŢU, S., ILIUŢĂ, I., AVRAM, R., Rev.Chim.(Bucureşti), **36**, nr.5, 1985, p.435
7. CREŢU, S., PUMNEA, C. şi COJOCARU, V., Industria Uşoară, **35**, nr.11, 1988, p.440
8. CREŢU, S., COJOCARU, V. şi COTAR, M., Industria Uşoară, **35**, nr.10, 1988, p.397
9. CREŢU, S. şi VIŞAN, S., Industria Uşoară, **35**, nr.12, 1988, p.486
10. FROMENT, M. şi DESESTRET, A., Comptes Rendus du 2 éme Symposium Européan sur les Inhibiteurs de Corrosion, Annali Univ. Ferrara, N.S., Sez.V., Suppl.nr.4, 1966, p.223
11. POLING, G.W., J.Electrochem.Soc., **114**, 1967, p.1209
12. RADOVICI, O., BĂRBULESCU, E. şi ROMAN, E., Rev.Chim.(Bucureşti), **38**, nr.7, 1987, p.717
13. RADOVICI, O., BĂRBULESCU, E., ROMAN, E., Rev.Chem.(Bucureşti), **35**, nr.7, 1984, p.629
14. STERN, M., J.Electrochem.Soc., **102**, 1955, p.36

Intrat în redacţie : 11 II 1992

CORNELUI-ANTON COCIAŞU

Lazăr Edeleanu , un precursor al industriei petrochimice

Lazăr Edeleanu s-a născut în Bucureşti, la 1 septembrie 1861, într-o familie modestă cu 6 copii. Tatăl, muncitor manual, a lucrat la Bucureşti, Focşani şi Craiova.

În 1881 a absolvit liceul "Sfântul Sava", întreţinându-se singur din meditaţii şi învăţând noaptea, la lumina felinarului de la palatul Şuţu, din faţa casei în care locuia. După un an, în care şi-a strâns bani de drum şi întreţinere, pleacă la Berlin şi se înscrie la Universitatea Friederich Wilhelm, întreţinându-se tot singur. Aici are profesori, la organică pe A.W. Hofmann, la chimie anorganică şi mineralogie pe K.T. Rammlsberg, la termodinamică pe H.L. Helmholtz. Printre alţi profesori mai putem cita pe H.Landolt, C.W. Wichelhaus, F.Tiemann, W.König şi E.du Bois Reymond.

În 1887 îşi susţine teza de doctorat sub conducerea lui A.W. Hofmann, cu titlul :" Asupra unor derivaţi ai acidului fenilmetacrilic şi fenilizobutiric " în care a studiat acţiunea hipobromitului de potasiu asupra amidelor, reacţie cunoscută sub numele de "degradarea Hofmann".

În cursul lucrării de doctorat a descoperit beta-fenilizopropilamina (1-fenil-2-aminopropan), produs căruia nu i s-a acordat atenţie până în 1933, când Alles i-a recunoscut acţiunea simpaticomimetică (excitant al sistemului nervos). Produsul este cunoscut sub denumirea de Benzedrin , Amphetamin, Ortedrin sau Psichoton.

La recomandarea lui Hofmann, în 1888, pleacă în Anglia la Royal Artilleri College din Woolwich, condus de profesorul Hadgkinson, unde este numit asistent şi apoi şef de lucrări. Aici a lucrat cu C.P. Cross şi E.J. Bevan la obţinerea mătăsii artificiale tip vâscoză ,cercetări finalizate în 1892, după întoarcerea lui Edeleanu în ţară.

Revenit în ţară, în 1889, este numit asistent, apoi şef de lucrări al dr.C. Istrati, fondatorul şcolii de chimie organică din Bucureşti.

A avut o activitate prodigioasă şi a publicat numeroase lucrări. Astfel, în 1889, a publicat împreună cu Budişteanu, în Buletinul Societăţii Politehnice, lucrarea "O nouă metodă de preparare a acizilor nesaturaţi din seria aromatică" lucrare pe care a reluat-o şi a publicat-o în 1891 în Bulletin de la Societé de Chimie din Paris. În 1892 a publicat împreună cu dr.Istrati două studii în Buletinul Societăţii Politehnice, intitulate "Activité de l'anhidride acétique sur la glucose" şi "Sur l'ioduration du benzène paradiiodée".

S-a numărat printre fondatorii Societăţii de Fizică din 24 martie 1890, în al cărui buletin a publicat în 1892, împreună cu dr.Istrati, dr.A. Zaharia şi Enescu, rezultatele unor cercetări.

Edeleanu a fost atras şi de modernizarea tehnologiei de fabricare a pieilor şi a fost unul dintre promotorii introducerii în România a procedeului de tăbăcărie minerală cu săruri de crom şi a extractelor de scoarţă de stejar concentrate în locul celor diluate.

În 1897, la propunerea profesorului L.Mrazec, Edeleanu a fost numit director al laboratorului de chimie al Serviciului Minelor, pendinte, la acea dată, de Ministerul Agriculturii, Industriei, Comerţului şi Domeniilor.

Anul 1900 a reprezentat un punct crucial în activitatea ştiinţifică a lui Edeleanu. În acel an l-a cunoscut pe dr. Georg Solmssen, reprezentatul concernului german, care construia Rafinăria "VEGA" din Ploieşti. Personalitatea ştiinţifică a lui Edeleanu l-a impresionat pe dr.Solmssen, care în 1932, spunea : "Când l-am întâlnit la Bucureşti în 1900, dr. Edeleanu era un om devotat ştiinţei şi conducea laboratorul de chimie al statului român. Mi-a expus în acest timp ideile sale asupra dezvoltării viitoare a chimiei petrolului şi, în

* Conferinţă ţinută în cadrul simpozionului organizat de Societatea de Chimie din România la 18 iunie 1993

Chim. CORNELIU - ANTON COCIAŞU, Zecasin S.A. - Bucureşti.

special, necesitatea de a găsi căi noi de folosire a uleiurilor minerale, fără a distruge hidrocarburile valoroase ce le conţineau. Amândoi eram tineri pe atunci şi am fost impresionat de perspectivele prezentate de dr. Edeleanu. De aceea, am luat hotărârea de a face tot posibilul pentru a realiza ideile sale. În acest scop l-am angajat ca director al Rafinăriei "VEGA" din Ploieşti, pe atunci în construcţie sub supravegherea mea (din partea concernului german tutelat de Deutsche Bank).

Dr. Edeleanu a devenit unul din cei mai buni administratori industriali pe care i-am cunoscut. De la început Rafinăria "VEGA" a lucrat satisfăcător şi în foarte puţin timp dr. Edeleanu cunoştea fiecare şurub al acestei vaste maşinării, cum cunoştea tot ce se referea la chimia petrolului. S-a luat atunci hotărârea de a construi la "VEGA" un laborator, care să-i permită dr. Edeleanu să se dedice preocupărilor sale ştiinţifice".

Odată cu înfiinţarea Institutului Geologic al României, în 1906, este numit şeful laboratorului de chimie, fiind şi director al Rafinăriei "VEGA" din Ploieşti, funcţii pe care le deţine până în 1910.

Începând din 1900, a publicat în reviste din ţară şi din străinătate, singur sau cu colaboratori, o suită de articole originale referitoare la industria petrolului în România. Astfel, în 1900, a publicat în revista englezească Petroleum Review studiul "The Chemistry of Roumanian Petroleum", în 1902 în Allg. Oster. Chemiker und Techniker Ztg., lucrarea "Petroleum Technologie und Gegenwart und Zukunft", pe care o reia şi în limba română.

Printre colaboratorii de la Institutul Geologic, s-au numărat Gh.A.Filitti, I. Tănăsescu, C.T. Petroni, G.Gane, Gr.Pfeiffer, S. Aisinmann şi Silvia Dulugea.

În cei patru ani cât a fost director al Rafinăriei "VEGA" s-a preocupat de modernizarea acesteia şi a dotat-o cu o secţie de fabricare a uleiurilor de uns obţinute prin distilare sub vid. Această tehnică de prelucrare a petrolului reprezenta o noutate care, apoi, s-a răspândit în toată lumea.

În perioada 1900-1910, Edeleanu a reprezentat România la toate manifestările tehnico-ştiinţifice legate de extracţia şi prelucrarea petrolului. În 1900, la primul Congres internaţional al petrolului de la Paris, a prezentat o lucrare legată de pirogenarea unei fracţiuni de petrol brut în scopul obţinerii de hidrocarburi aromatice. Prin modificarea parametrilor de lucru, respectiv la supraîncălzirea unei fracţiuni de petrol cu limitele de fierbere între 70-170^{0}C, a obţinut peste 30 % hidrocarburi aromatice. La cel de-al doilea Congres internaţional al petrolului de la Liége, a prezentat un studiu referitor la obţinerea nitroderivaţilor unor hidrocarburi, care se obţineau la un preţ convenabil din petrol.

În 1907, Edeleanu împreună cu Mrazec şi C. Alimăneşteanu au făcut parte din Comitetul de organizare al celui de-al treilea Congres mondial al petrolului, care a avut loc la Bucureşti. A participat, de asemenea şi la cel de-al patrulea Congres mondial al petrolului de la Londra din 1909.

Ca delegat al guvernului român, a fost membru permanent în Comisia internaţională de unificare a metodelor de analiză a petrolului şi derivatelor sale şi, în această funcţie, a participat activ la întrunirile comisiei , care au avut loc în 1907 la Londra şi în 1913 la Viena.

În 1910 a fost ales membru de onoare al Societăţii de Ştiinţe Naturale din Moscova.

La propunerea dr.Solmssen, trece - în 1910 - în Germania, unde rămâne până în 1932. În această perioadă lucrează la perfecţionarea şi industrializarea procedeului, ce-i poartă numele, de separare selectivă a hidrocarburilor din produsele petroliere cu dioxid de sulf lichid, realizat în 1908. În Germania a fost director la firma "Allgemeine Geselschaft für Chemische Industrie", devenită mai târziu "Edeleanu Geselschaft", care există şi astăzi.

În perioada petrecută în Germania, a fost şi ataşat comercial şi apoi consilier economic onorific al Legaţiei Române din Berlin.

În 1925 a fost ales membru de onoare a lui "Institution of Petroleum Technologists" din Londra, iar în 1932 i s-a decernat medalia Redwood de către aceeaşi instituţie. Trebuie subliniat faptul că această medalie se acordă pentru prima dată unui străin. Cu această ocazie, dr.Dunstan, fost preşedinte al instituţiei, a spus printre altele : " . . . dr.L. Edeleanu este înainte de toate un mare chimist, cu nimic mai prejos ca Davy şi Faraday. În al doilea rând , dr.Edeleanu este un mare tehnolog; el a ştiut să aplice principii pur ştiinţifice la dezvoltarea unui mare proces industrial. Dar mai presus de toate, este un mare om pe care suntem mândri de a-l onora".

Tot cu prilejul acordării medaliei de mai sus, preşedintele în funcţiune a lui Institution of Petroleum Technologists, James Kewley spunea : " Aşa cum numele lui Redwood este cunoscut în cercurile petrolifere, astăzi numele lui Edeleanu este pe buzele tuturor".

Revine în ţară în 1932 pentru ca, după cum arăta profesorul Mrazec," să caute liniştea amurgului unei vieţi închinate ştiinţei şi progresului tehnic".

Cu ocazia împlinirii vârstei de 75 ani, în 1936, este sărbătorit de lumea ştiinţifică.

Moare la 7 aprilie 1941, la Bucureşti. După două zile, prietenul de o viaţă, profesorul Mrazec, scria în Monitorul Petrolului din România : "Cu distinsul L.Edeleanu dispare un om şi un caracter, o podoabă a ştiinţei române, pildă de muncă neobosită şi înţeleaptă închinată căutării adevărului şi progresului în ştiinţă".

În afara lucrărilor lui Edeleanu din domeniul chimiei organice, descoperirea, care i-a adus faima, se leagă de separarea hidrocarburilor aromatice cu dioxid de sulf, cercetări abordate din 1900.

În 1907, împreună cu I.Tănăsescu şi C.Th.Petroni, a publicat lucrarea "Petrolul românesc - Compoziţia şi proprietăţile sale fizice şi tehnice". În această lucrare se descria compoziţia chimică a fracţiunilor uşoare, parafinice, naftenice, aromatice etc., ale petrolurilor româneşti. Totodată, se studia şi problema acizilor naftenici cât şi unele aspecte legate de rafinarea cu acid sulfuric. Lucrarea prezenta şi tablouri sinoptice cu analizele comparative ale petrolurilor extrase din diferitele zone ale ţării, acordându-se o atenţie deosebită conţinutului de hidrocarburi aromatice ale petrolurilor indigene.

Împreună cu C. Filitti, a separat din fracţiunile uşoare ale petrolurilor de la Berca, Câmpeni, Colibaşi, Câmpina, Glodeni Caşin etc., benzen, toluen, mesixilen şi pseudocumen pe care le-a nitrat la nitroderivaţi, metoda ce a fost brevetată în 1902 în Germania.

Din 1900 s-a ocupat de cracarea produselor petroliere şi a arătat că prin încălzirea anumitor produse se poate obţine un distilat cu 30 % hidrocarburi aromatice.

Aceste lucrări au fost reluate în perioada 1910-1912 împreună cu colaboratorii săi M.C. Petroni şi Silvia Dulugea.

Procedeul elaborat constă în extragerea fracţiunii aromatice cu dioxid de sulf lichid. Metoda de separare a hidrocarburilor aromatice din fracţiunile petroliere era net superioară comparativ cu obţinerea acestora din produsele rezultate de la cocsificarea cărbunilor.

Edeleanu a studiat procedeul de rafinare a produselor petroliere cu acid sulfuric şi a constatat că, în funcţie de concentraţia acidului sulfuric şi de temperatură, se obţin acizi sulfonici din care se pot recupera hidrocarburi aromatice, produse de polimerizare, produse de oxidare şi alte produse. Aceste rezultate l-au condus la utilizarea dioxidului de sulf lichid, care, faţă de acidul sulfuric, prezenta următoarele avantaje : selectivitatea bună (dizolva foarte bine hidrocarburile aromatice şi olefinele, dar nu dizolva, practic, parafinele şi naftenele, mai ales sub -10^0C); este ieftin; este volatil şi uşor recuperabil; este greu şi are viscozitate mică, ceea ce permite o uşoară separare a fazelor emulsiei.

Procedeul Edeleanu s-a aplicat pentru prima dată la rafinarea uleiurilor lubrifiante cu mare putere de ungere.

Edeleanu s-a ocupat, încă înainte de 1900 , de obţinerea lampantului cu proprietăţi superioare de ardere. În lucrarea "Studiu asupra petrolului lampant din petrol brut românesc", publicat în Monitorul Petrolului Român din 20 septembrie 1909, a arătat că pentru stabilirea cauzei pentru care lampantele româneşti nu posedă calităţi bune de ardere, trebuie să se studieze lampantele din alte ţări şi să se determine compoziţia şi proprietăţile lor fizice, pentru ca apoi să se studieze produsele separate din diversele petroluri indigene. Comparativ cu petrolurile din Pensilvanya şi Bacu, petrolurile româneşti (Buştenari) conţineau cantităţi mari de hidrocarburi aromatice (25 %), asfaltene etc., produse care diminuau luminozitatea lampantului din lămpi (flacără fumegândă), ceea ce făcea ca lampantul românesc să fie concurat pe piaţa externă.

Edeleanu şi colaboratorii I. Tănăsescu, Petrini, Leebel şi Lascu au încercat eliminarea acestor hidrocarburi prin distilare, rafinare cu acid sulfuric la rece şi la cald, fără să obţină rezultate satisfăcătoare. Fracţiunea de lampant din care s-au separat hidrocarburile aromatice după metodele arătate, avea o putere de iluminare mult îmbunătăţită. Trebuie arătat că lampantele din America şi Caucaz se rafinau cu acid sulfuric, cu rezultate bune. Din nefericire, din cauza conţinutului mare în hidrocarburi aromatice, petrolurile româneşti nu puteau fi rafinate în condiţii competitive din cauza consumului mare de acid sulfuric.

S-a încercat eliminarea hidrocarburilor aromatice cu solvenţi organici ca alcooli, eteri, acizi etc., care, la vremea respectivă, erau scumpi şi nu se puteau recupera în condiţii avantajoase. Aplicând rafinarea cu dioxid de sulf lichid a lampantului românesc, s-a ridicat calitatea acestuia la nivelul celui din Pensilvanya, în ceea ce priveşte valoarea fotometrică, respectiv flacăra lămpilor cu petrol devenea albă şi ardea fără să producă fum şi miros.

Procedeul de extracţie cu dioxid de sulf lichid a fost testat, pentru prima dată, în 1908, la Rafinăria VEGA - Ploieşti, la scară semiindustrială, de unde s-a extins în toată lumea. A fost brevetat în ţară în 1908, Anglia în 1908, SUA în 1909, Austro-Ungaria în 1910 etc.

Prima instalaţie industrială s-a construit în 1911, la Rouen (Franţa) de "Compagnie Industrielle des Petroles". Utilajele, cu o capacitate de 62 t/zi, au fost livrate de către firma A.Borsic din Berlin, după modelul instalaţiei existente la rafinăria VEGA - Ploieşti. O a doua instalaţie industrială cu o capacitate de 25 t/zi, mărită ulterior la 70 t/zi, a fost construită la rafinăria VEGA - Ploieşti. Firma olandeză "Bataafsche Petroleum Maatschappi" a construit o instalaţie cu o capacitate de 125 t/zi petrol distilat la rafinăria de la Balic Papan (Indonezia). În SUA, prima instalaţie de tratare cu dioxid de sulf lichid a fracţiunilor petroliere a fost construită şi pusă în funcţiune în 1925, la Rafinăria Avon (California) a lui "Associated Oil Company". Mai târziu, după ce specialiştii americani s-au convins de avantajele procedeului Edeleanu, acesta s-a extins şi la alte rafinării din America. Urmare aplicării procedeului într-un mare număr de rafinării din America a luat naştere la New York filiala "Edeleanu Corporation", pe lângă care a funcţionat un laborator de cercetări.

În perioada 1908-1924, procedeul Edeleanu a fost discontinuu şi s-a aplicat numai pentru rafinarea produselor petroliere. Începând din 1924, procedeul a fost perfecţionat şi s-a pus în funcţiune prima instalaţie de rafinare continuă cu dioxid de sulf lichid.

Odată cu dezvoltarea construcţiei de motoare, ca urmare a solicitării de uleiuri cu caracteristici superioare, procedeul a fost extins şi la rafinarea uleiurilor medii şi grele. Procedeul se poate aplica şi la rafinarea gudroanelor de semicocs şi la gudroanele obţinute prin distilarea şisturilor bituminoase, cât şi la deparafinarea produselor petroliere şi a unor gudroane.

La 30 noiembrie 1923, Edeleanu a prezentat la invitaţia Academiei Române, comunicarea "Procedeu de rafinare cu bioxid de sulf lichid", publicat în 1924, în Memoriile secţiunii ştiinţifice.

În 1932, cu ocazia decernării medaliei Redwood la Londra, referindu-se la procedeul său, a spus : "Cu toate că prima instalaţie a dat rezultate bune, lumea era foarte pesimistă relativ la posibilitatea de aplicare pe scară largă a procedeului".

În anii '60 erau în funcţiune peste 80 de instalaţii de separare a hidrocarburilor aromatice, care aplicau procedeul Edeleanu, răspândite în toată lumea.

Edeleanu a înţeles, printre primii, că petrolul reprezenta principala sursă de materii prime pentru industria chimică. Astfel, încă din 1900, referindu-se la importanţa petrolului pentru ţara noastră, scria : "Deja există oarecari observaţii care justifică în mod serios speranţa că părerea noastră să devină un izvor colosal de bogăţie pentru ţară, transformându-se în derivate de valoare, hidrocarburi care astăzi ard sau se vând pe un preţ derizoriu".

Cu prilejul decernării medaliei Redwood, spunea, printre altele :" Sunt probleme de viitor, atunci când industria de rafinare a petrolului se va maturiza ca o industrie chimică de bază, tot aşa după cum acum câteva decenii, industria gudronului şi-a început evoluţia în acelaşi sens".

În 1937, în salutul adresat Congresului Mondial al Petrolului de la Paris, spunea : " . . . plin de încredere într-un viitor în care vom vedea din ce în ce mai mult industria chimică legată de industria noastră petroliferă prin posibilităţile pe care le oferă . . ."

Prin întreaga sa activitate în domeniul chimiei petrolului, prin descoperirile făcute şi aplicate în rafinării, îl putem socoti pe dr.Lazăr Edeleanu printre precursorii care au văzut în prelucrarea petrolului o sursă de materii prime pentru industria petrochimică. Această ramură a chimiei s-a conturat încă în timpul vieţii sale.

Bibliografie selectivă

1. DRIMUŞ, I. şi TACHE, C., Rev.Chim.(Bucureşti), **9**, nr.2, 1958, p.61
2. BENARI, S. şi BANCIU, A.S., " LAZĂR EDELEANU", Ed.Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1982
3. BANCIU, A.S., Petrolul, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981
4. *** 100 de ani de industrie petrolieră în România, Ed.de Limbi Străine, Bucureşti, 1959, p.13
5. SOLOMON, M., Lumini în retortă, Ed.Ştiinţifică, Bucureşti, 1962
6. PETROVANU, M. şi HERŞCOVICI, M., Istoria chimiei, Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1967, p.185

Intrat în redacţie : 2 VIII 1993

Cronică

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTROANALYSIS IN BIOMEDICAL ENVIRONMENTAL AND INDUSTRIAL SCIENCES (Simpozionul Internaţional "Analiza electrochimică în Biologie, Medicină, Industrie şi Protecţia Mediului ")

Loughborough University of Technology, 20-23 aprilie 1993

Organizat de Grupul de Metode Electroanalitice al Societăţii Regale de Chimie din Anglia şi sub directa coordonare a dr. Arnold G. Fogg, simpozionul din Loughborough a reunit specialişti din diverse ţări, autori a circa 70 de comunicări. Manifestarea a oferit posibilitatea evidenţierii principalelor tendinţe de evoluţie din domeniul metodelor electrochimice de analiză. După cum a subliniat în conferinţa sa dr. P. M.Bersier, metodele electroanalitice pot oferi soluţii avantajoase având în vedere domeniul de concentraţii accesibil, sensibilitatea redusă la interferenţele matricei anorganice şi posibilitatea identificării stării chimice a ionilor metalici în ape naturale. Dacă se ţine seama şi de preţul redus al instrumentelor ,rezultă că metodele electrochimice pot concura cu succes spectrometria atomică (AAS, ICP-AES) sau spectrometria de masă. Diseminarea metodelor electrochimice este însă limitată de gradul redus de automatizare a instrumentelor disponibile.

Dintre numeroasele metode voltametrice cunoscute, voltametria cu redizolvare electrolitică (stripping voltammetry) a căpătat deja caracterul unei metode de referinţă, cu un număr impresionant de aplicaţii. Lucrările simpozionului au evidenţiat preocupările actuale privind aplicarea voltametriei inverse pentru determinarea substanţelor organice prin concentrare adsorbtivă (A.G.Fogg şi colaboratorii). Deosebit de fructuoasă s-a dovedit utilizarea proceselor catalitice în etapa de redizolvare, cu aplicaţii în determinarea unor metale ca Mo, Cr, Ti, Pt, în apa marină (C.M.C.van den Berg şi colaboratorii) sau a liganzilor organici cu proprietăţi catalitice(F.G.Bănică şi colaboratorii),

Metoda polarografică cu diverse variante este de asemenea în centrul atenţiei specialiştilor, prezentându-se aplicaţii în analiza produselor farmaceutice(Z.Fialek şi colaboratorii), caracterizarea şi determinarea produselor de degradare naturală a unor insecticide (B.Ogorevc şi colaboratorii).

O serie de lucrări au tratat probleme legate de proprietăţile şi aplicaţiile electrozilor formaţi din grafit în stare dispersă. Astfel, K.Kalcher şi colaboratorii au prezentat un electrod format din pulbere de grafit dispersată în fenantren solid, cu aplicaţii în determinarea Tl (III) prin voltametrie inversă cu preconcentrare adsorbtivă. Foarte interesantă s-a dovedit a fi comunicarea prezentată de D.Kula şi colaboratorii tratând studiul interacţiunilor acid humic-ion metalic cu ajutorul electrozilor-pastă de grafit modificaţi cu săruri greu solubile de Cu sau Ag. S-au prezentat de asemenea comunicări asupra electrozilor modificaţi cu polimeri electroactivi, discutându-se aspecte privind mecanisme de reacţie (S.Bruckenstein, J.M.Slater şi colaboratorii, A.R.Hillman şi colaboratorii) sau aplicaţii în analiza gazelor (J.M.Slater, J.Cassidy şi colaboratorii).

În numeroase comunicări s-au tratat probleme legate de proprietăţile şi aplicaţiile ultramicroelectrozilor.

O sinteză asupra aplicaţiilor acestora pentru determinări de substanţe organice ca şi aplicaţiile lor în calitate de detectori cromatografici a fost prezentată de P.M.Bersier.

M.R.Simth a prezentat diverse procedee de detecţie cu ultramicroelectrozi în cromatografia de lichide, electroforeza capilară şi analiza prin injectare în flux.

Utilizarea enzimelor în electrochimie oferă numeroase avantaje, reflectate în comunicările prezentate de T.P.N.Bartlett (imobilizarea enzimelor în pelicule formate prin polimerizare iniţiată electrochimic), M.R.Smith şi colaboratorii (studii asupra senzorului enzimatic-amperometric pentru glucoză) S.M.Reddy şi colaboratorii (determinarea oxalatului),

Domeniul amplu al electrozilor ion-selectivi a fost reprezentat printr-o serie de comunicări remarcându-se cele prezentate de J.D.R.Thomas (aspecte generale) şi R.Kataky şi colaboratorii (membrane cu ciclodextrine funcţionalizate ca senzori pentru ioni de tip-onium).După cum au demonstrat lucrările elaborate de colectivele coordonate de A.K.Covington şi, respectiv, J.L.F.C.Lima, membranele ion-selective se pot utiliza cu succes ca detectori potenţiometrici în cromatografia de lichide.

Merită a fi menţionate şi rezultatele obţinute de J.P.Hart şi colaboratorii în încercarea de a prepara electrozi de grafit (modificaţi sau nemodificaţi) cu utilizare unică.

O parte din comunicările prezentate la simpozion vor fi publicate într-un număr special al revistei The Analyst.

F. G. BĂNICĂ

A XIX -A SESIUNE DE COMUNICĂRI ŞTIINŢIFICE ALE INSTITUTLUI DE CERCETĂRI CHIMICE (INCERCHIM) RM. VILCEA

Această manifestare ştiinţifică, intrată deja în tradiţie, s-a desfăşurat în perioada 27-29 octombrie 1993, la Călimăneşti, bucurându-se de o largă participare naţională şi internaţională.

O preocupare de actualitate a cercetătorilor, în general, şi a celor din domeniul chimiei în special, este, apărarea sănătăţii planetei. Cu fiecare zi care trece, plămânul verde al planetei moare prin copacii care dispar sub valurile poluării mereu crescânde. Privită din această perspectivă, această manifestare a fost intitulată "Cercetarea ştiinţifică în armonie cu natura şi tainele ei ".

In deschiderea lucrărilor sesiunii directorul general al Institutului de Cercetări Rm.Vîlcea, a susţinut o prelegere intitulată "Omul sau cercetarea în armonie cu natura şi tainele ei ".

Programul sesiunii a inclus un număr de 18 conferinţe plenare, 107 comunicări şi 117 postere.

Conferinţele plenare, care au abordat probleme de interes mai larg, au fost susţinute de specialişti din sectoarele de cercetare şi învăţământ atât din ţară cât şi din străinătate (Franţa, Anglia, Germania, Rusia). Câteva din problemele abordate, în cadrul conferinţelor plenare au fost; sonochimia-o ştiinţă pentru prezent, o tehnologie pentru viitor, două trăsături importante ale sistemului de informare BEILSTEIN (vârstă centenară şi descrieri stereochimice); polimeri conductori, metale sintetice; aplicaţii judiciare ale spectrometriei de masă.

Comunicările şi posterele au fost prezentate în cadrul a patru secţiuni:

Secţiunea I - Chimia şi tehnologia organică;

Secţiunea a II-a -Chimia şi tehnologia polimerilor;

Secţiunea a III-a -Chimia şi tehnologia anorganică;

Secţiunea a IV-a -Protecţia mediului înconjurător.

Lucrările prezentate în cadrul secţiunii I au relevat interesul cercetărilor pentru elucidarea mecanismelor reacţiilor de sinteză pentru intermediari ai medicamentelor. S-au prezentat studii cinetice pentru diverşi compuşi organici, cu importanţă economică deosebită, precum şi sinteze de noi pesticide, intermediari utilizaţi în industria cosmetică sau plastifianţilor, săruri cuaternare bioactive, coloranţi sensibilizatori, cu activitate biologică potenţială etc.

In cadrul secţiunii a II-a s-au adus în discuţie preocupările şi realizările privind obţinerea de polimeri performanţi, prin procedee neconvenţionale. Un exemplu în acest sens a fost polimerizarea radicalică în soluţie omogenă a acrilamidei prin încălzire dielectrică, în prezenţa unui câmp magnetic extern continuu.

Diversitatea polimerilor, a procedeelor de obţinere, factori ce influenţează caracteristicile polimerilor, precum şi domeniile de aplicare a acestora prezentate nu permit aici decât o trecere în revistă :

-polimeri expandaţi poliacetilaţi şi fenol-formaldehidici utilizaţi ca materiale filtrante;

-polimeri chelaţi sintetizaţi - testaţi la descompunerea apei oxigenate;

-polimerizarea anionică a ε-caprolactamei;

-copolimeri pe bază de ε–caprolactamă;

-poliuretani sulfonaţi;

-polimerizare în emulsie insămânţată pe suporturi anorganice;

-elastomeri termoplastici, poliolefinici pe bază de polipropilenă şi cauciuc etilen - propilen - dienă;

-tehnologii de prelucrare a polimerilor fluoruraţi;

-substanţe peliculogene (lacuri şi vopsele)- preparare şi factori ce influenţează caracteristicile acestora;

Problemele prezentate în cadrul secţiunii a III-a au cuprins studii privind posibilităţile de obţinere a unor substanţe anorganice cu caracteristice deosebite, tehnologii elaborate, factori ce pot influenţa carateristicile produselor. S-au făcut cunoscute posibilităţile de obţinere a unor oxizi micşti, câteva consideraţii privind mecanismul de acţiune al inhibitorilor de coroziune, sinteza unor combinaţii complexe, a îngrăşămintelor (prin valorificarea de subproduse), determinarea activităţii catalitice a unor sisteme NiO/Al_2O_3 sau FeCr, contribuţii la sinteza , caracterizarea şi testarea produselor anorganice destinate industriei de prelucrare a cauciucului.

Orice cercetare în domeniul chimiei implică interpretarea rezultatelor cercetării, care în mare parte se realizează cu ajutorul chimiei analitice.

Obiectul unor comunicări a fost chiar tehnici de analiză cromatografică, potenţiometrică, electrozi ion selectivi şi performanţele acestora.

S-au elaborat în ultimii ani destule şi variate tehnologii chimice, care din necesitatea aplicabilităţii practice imediate au neglijat aspectul ecologic al problemelor ridicate de apele reziduale, de produsele secundare, de deşeuri din domeniul petrochimic, fire şi fibre sintetice, metalurgic etc.

În cadrul secţiunii a IV-a s-au făcut consideraţii privind metodologia de evaluare a impactului de poluare asupra mediului, a unităţilor din industria chimică, necesitatea introducerii "indicelui biotic " în aprecierea calităţii apelor de suprafaţă.

S-a evaluat impactul produs de Uzinele de Sodă Govora şi S.C.OLTCHIM S.A. Rm. Vîlcea la impurificarea receptorilor naturali din zonă, precum şi gradul de poluare a aerului unor oraşe.

Alături de comunicările privind gradul de poluare produs de industria chimică s-au făcut cunoscute şi măsurile de protecţie a plantelor.

Lucrările susţinute în cadrul acestei sesiuni au fost de un nivel ştiinţific ridicat şi au permis cunoaşterea preocupărilor şi realizărilor din domeniul chimiei, ale cercetătorilor din institutele de cercetare, învăţământ superior şi producţie.

Rolul cercetării chimice, în condiţiile actuale, ar fi acela de a studia, elabora şi promova tehnologii în circuit închis, care să valorifice la maximum deşeurile.

Astfel, "vom continua opera naturii, o vom proteja, dar ne vom şi proteja"...

Aşa cum spunea marele nostru poet şi filozof Lucian Blaga; "vom spori corola de minuni a lumii".....

ŞTEFAN CURCĂNEANU

INDEX ALFABETIC DE AUTORI PE ANUL 1993

A

Alexandrescu , G., 9, p.789
Amanatidou , E., 4, p.377;10, p.898
Andrei , M., 1, p.20
Aniţescu , G., 12, p.1054
Antohe , N., 5, p.426
Apostolescu , M., 10, p.888
Apostolescu , N., 10, p.888
Arsene , M.L., 7, p.618
Asandului , V., 9, p.817
Avram , E., 3, p.222
Avram , R., 9, p.785

B

Bacaloglu , I., 10, p.883
Balint , I., 1, p.53
Banciu , M.D., 11, p.1002
Bandrabur , F., 10, p.888
Bârhală , A., 1, p.34
Bârjega , R., 7, p.629
Bădescu , V., 5, p.475
Băloiu , L.M., 6, p.525
Bărbulescu , E., 6, p.525
Beizadea , G., 4, p.334;9, p.830
Bejan , L., 3, p.236
Bercaru , A., 4, p.334
Bîrlă , L., 1, p.20
Blejoiu , S.I., 6, p.546
Boc , I., 10, p.883
Bold , A., 6, p.552
Bolocan , I., 6, p.515
Bonciocat , N., 2, p.137
Bota , T., 5, p.475
Bourceanu , G., 3, p.247
Bourceanu , M., 3, p.247
Bucur , I., 3, p.236
Budeanu , C., 5, p.426
Budiu , T., 5, p.435;8, p.712
Burtică , G., 11, p.978

C

Carpov , A., 3, p.222
Caşcaval , D., 12, p.1021
Catană , E., 5, p.475
Cazac , C., 1, p.65
Călin , C.G., 6, p.525
Căproiu , M.T., 11, p.941
Cătuneanu , R., 6, p.540
Cenan , A., 2, p.164
Cercasov , C., 1, p.31
Chilom , O., 1, p.71
Chiriac , G., 10, p.914
Chirigiu , L., 5, p.469;8, 757
Chisacov , A., 7, p.668
Ciocăzanu , I., 5, p.421
Ciora , P., 5, p.446
Cioroianu , T., 6, p.546
Cimpoeru , C., 9, p.830
Ciugureanu , C., 10, p.875
Cociaşu , C.-A., 7, p.613
Constantinescu , A., 7, p.603
Constantinescu , E., 1, p.31
Constantinescu , T., 6, p.530
Contineanu , M., 1, p.16
Costache , D., 4, p.319
Costov , I. 2, p.168
Cornea , L., 5, p.446
Cotârţă , V., 4, p.346
Creţu , S., 5, p.426
Criste , D.R., 4, p.334
Cristian , G., 2, p.127
Cristescu , C., 9, p.785
Cristescu , N., 12, p.1025
Cruceanu , M., 6, p.552
Csomontanyi , L., 2, p.158
Cuiban , E., 6, p.515
Cuiban , F., 6, p.515; 11, p.945
Curteanu , S., 8, p.742;10, p.907

D

Deleanu , C., 11, p.941
Deşanu , A., 7, p.629
Diaconescu , R., 10, p.907
Dimian , A., 2, p.101
Dinu , C., 7, p.668
Dobre , T., 4, p.354;7, p.657
Dumitraşcu , A , 12, p.1021
Dumitrescu , D., 5, p.450
Duţă , I., 9, p.785;12, p.102

E

Eremie , L., 9, p.81

F

Făgădar-Cosma , G., 11, p.961
Fătu , D., 1, p.44
Filip , G., 6, p.540
Floarea , O., 6, p.558;7, p.657
Florescu , M., 7, p.607

G

Galasiu, I., 3, p.254;7, p.639;10, p.894; 11, p.982
Galasiu, R., 3, p.254;7, p.639;10, p.894; 11, p.982
Gavrilă , C., 1, p.16
Gavrilă , M., 3, p.240
Gavrilescu , M., 7, p.664;9, p.817
Găinar, I., 12, p.1054
Gănescu , I., 5, p.49;8, p.757
Geambaş , G., 1, p.71
Georgescu , N., 3, p.236
Giurcăneanu , V., 5, p.475
Golfinopoulos , G., 8, p.704
Grecu , R., 2, p.164
Gutt , G., 8, p.729;11, p.972
Gutt , S., 8, p.729;11, p.972

H

Hagiu , C., 10, p.907
Hamplea , L., 1, p.26
Hârtopeanu , A., 11, p.941
Holercă , C., 9, p.789
Holercă , M., 9, p.789
Hopârtean , E., 9, 823;11, p.997
Horoba , E., 12, 1021
Horn , M., 9, p.823

I

Iliuţă , M., 1, p.26
Ioachimescu , O., 4, p.338;9, p.830
Ion, R.M., 1, p.61;5, p.431;6, p.536; 9, p.845;11, p.957
Ionescu , N.I., 1, p.57
Ionescu , S.G., 12, p.1057
Iovi, A., 4, p.329;7, p.648;8, p.738; 11, p.978
Iovi , C., 4, p.329;7, p.648
Iulian , O., 1, p.26
Iuteş-Petrescu , N., 5, p.417;6, p.568
Iuteş-Petrescu, T., 5, p.417;6, p.568
Ivăşcan , S., 8, p.729;10, p.888

J

Jianu , D., 3, p.326;12, p.1054
Jinescu , C.V., 4, p.363
Jinescu , G., 8, p.750
Jinescu , V.V., 6, p.563;9, p.838
Jipa , S., 1, p.65
Jurconi , E., 4, p.323

K

Kriza , A., 12, p.1057

L

Landauer , O., 1, p.26
Lavric , V., 8, p.750
Lăzărescu , A., 2, p.168
Lingvay , I., 3, p.254;11, p.982

Luca , C., 3, p.22
Lupu , V., 5, p.426

M

Maior , O., 5, p.441
Manea , G., 8, p..699
Mandravel , C., 1, p.61
Marchidan , D.I., 1, p.34
Marinescu , F., 12, p.1025
Marinescu , M., 7, p.668
Martony , L., 8, p.738
Mateescu , C., 1, p.26; 8, p.738
Mateescu , I., 5, p.475
Măruţoiu , C., 2, p.164
Meghea , A., 5, p.441
Melnig , V., 3, p.247
Meltzer, V., 1, p.23;10, p.871
Mihalcea , I., 1, p.65
Mihu , V.P., 12, p.1046
Mocanu , E., 2, p.158
Moga-Gheorghe , S., 5, p.421
Moldoveanu , I., 3, p.236
Mocanu , A., 2, p.164
Mureşanu , M., 8, p.757
Mutihac , L., 12, p.1025

N

Nagacevschi , V., 10, p.907
Negoiu , M., 7, p.643
Nicolae , A., 5, p.441;9, p.813
Niculescu , S., 7, p.618
Nimară , A., 8, p.738
Niţă , M., 10, p.914

O

Oancea , D., 1, p.57
Olenic , L., 11, p.997
Olteanu , M., 1, p.39
Oncescu , T., 1, p.16;4, p.323
Oniscu , C., 9, p.789;12, p.1021
Osiceanu , P., 6, p.546

P

Pandele , C., 10, p.914
Papahagi , L., 9, p.785;12, p.1025
Paruta , L., 7, p.643
Pascal , A., 7, p.664
Pavel , A., 3, p.256;4, p.368
Paven , H., 12, p.1046
Pârjol , I., 6, p.558
Părăuşanu, V., 2, p.122;6, p.521;8, p.704
Pârlea , G., 8, p.723
Pârlea , M., 8, p.723
Pecincu , S., 4, p.314
Perişanu , S., 12, p.1054
Petrescu , S., 2, p.152
Pintea , A., 5, p.475
Pintilie , A., 7, p.664
Platon , A., 5, p.417; 6, p.568
Pode , R., 11, p.978
Ponoran , I., 2, p.122; 6, p.521;8, p.704
Pop, E., 7, p.629
Pop , H., 5, p.450
Popa , A., 6, p.552
Popa , E., 3, p.236
Popa , N., 11, p.982;12p.1057
Popa , M., 5, p.426
Popa , M.V., 9, p.830
Popăilă , C., 9, p.810
Popescu , A.M., 1, p.39
Popescu , D.O., 6p.530
Popescu , M., 5, p.460; 8, p.762
Popovici , E., 6, p.552
Preda , M., 12, p.1042
Prejmereanu , I., 4, p.380
Preventzs , A., 2, p.122; 6, p.521
Princz , E., 8, p.738

R

Radcenco, V., 3, p. 201
Radovici.C., 7, p. 629
Radu, M. , 6, p. 530
Rădoi, D., 2, p. 158
Rădoi, I., 11, p. 961; 12, p. 1034
Răzuş, D. 1, p. 57
Roman, E., 12, p. 1073
Roman , R., 7, p.664;9, p.822
Roşca, S., 3, p. 305

S

Sahini , V.E., 1, p.20 ; 1, 50
Sava , M., 4, p.314
Savii , C., 9, p.810
Savu , D., 9, p.785
Sauciuc , A., 7, p.664;9, p.817
Sârbu , C., 5, p.450
Sârbu , P., 2, p.122;8, p.704
Scotter , C., 11, p.941
Sebe , I., 2, p.133
Segal , E., 1, p.44
Semenescu , G., 3, p.240
Setnescu , R., 1, p.65
Setnescu , T., 1, p.65
Sidorencu , M., 10, p.920
Silberg , I., 5, p.435;8, p.712
Simionescu , C.I., 1, p.5
Siminiceanu , I., 3, p.236
Simion , D., 4, p.305
Simoiu , L., 11, p.968;12, p.1042
Sitaru , I., 7, p.623;8, p.719;9, p.795
Soare , G., 4, p.346
Spiridon , S., 4, p.334
Stanciu , I., 9, p.785
Stăncioiu , C., 12, p.1025
Stănică , N., 6, p.546
Stîrbeţ , A., 9, p.845
Stoica , G., 6, p.525
Stoica , L., 6, p.540
Stoica , M., 5, p.460;8, p.762
Stratone , M., 2, p.127
Surcel , V., 12, p.1073
Surpăţeanu , G., 5, p.426

Ş

Şchiopu , L., 5, p.446
Şerban , I., 5, p.441;9, p.813
Şerban , V., 5, p.441;9, p.813
Şiclovan , E., 2, p.127
Ştefan , A., 7, p.676;11, p.898
Ştefănuţ , M., 4, p.377;10, p.898
Şunel , V., 10, p.875

T

Tacă, C.C., 4, p.363;6.p.563;9, p.838; 12, p.1060
Tamaş , L., 4, p.380
Tătaru , M.S., 6, p.536
Tăvală , T.P., 9, p.810
Telea , C., 1, p.71
Teodorescu, M., 7, p.623;8, p.719; 9, p.795
Teodorescu , N., 12, p.1065
Todea , I.N., 9, p.800
Tomuş , E.J., 1, p.50
Tudose , R.Z., 9, p.8oo

Ţ

Ţăranu , I., 12, p.1034
Ţăranu , V., 4, p.314

U

Ungureanu , D., 2, p.133
Ungureanu , Ş., 8, p.742;10, p.907

V

Valter , D.R., 2, p.116
Vasile , A., 6, p.552
Vasilescu , P., 2, p.116
Vass , M., 1, p.53;6, p.546
Vîlcu , D., 10, p.867
Vîlcu, R., 1, p.8;1, p.23;10, p.871; 11, p.968; 12, p.1042
Vădeanu , V., 6, p.546
Vătulescu , R., 5, p.435; 8, p.712
Vlădea , R., 4, p.377; 10, p.898
Vlădescu , L., 7, p.653
Voicu , E., 10, p.421

Z

Zăvoianu , D., 5, p.421
Zuca , Ş., 1, p.39

INDEX ALFABETIC DE SUBIECTE PE ANUL 1993

A

Acid acetilsalicilic, termocinetica neizotermă, 1, 23
Acid ε-aminocapronic, vezi Izotiocianaţii aromatici
Acizi amino-naftol-sulfonici, derivaţi, 10, 883
Acid clorhidric , sinteză, 10, 907
Acid N-nitrobenzoil aspargic , derivaţi, 10, 875
Aldehida siringică , obţinere, 6, 530
Aliaje de aluminiu, coroziune galvanică, 4, 338
Albitori optici în inhibarea fotodegradării săpunului, 4, 380
Aluminiu, determinarea potenţiometrică în oţeluri înalt aliate, 9, 823
Amestecare, studierea procesului de ~ , 12, 1060
Amestecătoare, construcţie, 6, 563
Amestecătoare rotative, 9, 838
Amestecătoare statice, proces extracţie lichid-lichid, 1, 116
Anhidridă maleică, obţinere, 6, 521
Antioxidanţi fenolici, evaluarea eficacităţii, 1, 65
Ape reziduale, separarea Ra(II), 6, 540
Ape reziduale, dozarea unor monoterpenoide, 2, 168
Autoclavă pentru obţinerea sulfului din suspensii, 4, 354
Avarierea unui reactor chimic de sulfonare, 3, 256
Azoderivaţi, structură şi reactivitate, 5, 421

B

Baze Schiff de la 5-formilvanilină şi p-toluidină, 5, 441
Benzensulfonamida sodică, studiul termochimic al reacţiei cu hipocloritul de sodiu, 1, 50
Benzină fără plumb, oportunităţi pentru fabricare şi utilizarea ~ în România, 8, 699
Bilanţ de materiale şi energetic, în procesul de găurire electrochimică, 8, 729
Bilanţ de materiale şi energetic la ascuţirea electrochimică, 11, 972
Biocataliza în medii neapoase, fundamentare teoretică şi practică, 7, 618
Bioreactoare cu agitare mecanică, 7, 664; 9, 817
Bioreactor cu recirculare pneumatică a fazei lichide, 8, 750
Bisfenol, pentru sinteza policarbonaţilor, 5, 475
Bismut, determinare, vezi complecşii de crom

C

Calorimetrice, caracterizarea ~ a polimorfismului unor medicamente, 10, 871
Catalizatori pe bază de V_2O_5-P_2O_5 pentru oxidarea selectivă a hidrocarburilor C_4, 2, 122
Catalizatori pe bază de NiO-Al_2O_3, 6, 546
Catalizatori de metanizare, studiu , 9, 795
Catalizatori utilizaţi în reacţia de cuplare oxidativă a metanului, 1, 53
Catalizator uzat pe bază de cupru şi crom, valorificare, 10, 888
Ceramică cu dioxid de staniu , 3, 254 ; 7, 639
Cinetică izotermă şi neizotermă, curbe, studiu comparativ, 1, 71
Cinetică de reacţie , Solocrom dark blue-apă oxigenată-fier, 4, 319
Cloramină B, obţinere , 1, 50
Cobalt, vezi Baze Schiff
Coeficient de partial la vaporii unor substanţe organice, 1, 34
Colaps transversal unui reactor chimic, 3, 256
Coloranţi azoici de dispersie metalocomplecşi , sinteză şi aplicare , 2, 131
Coloranţi de dispersie, comportare reologică, 2, 127
Coloranţi di şi tetrachisazoici , 10, 883
Combustie , limite de explozie şi viteze în sistemul CH_4/NH_3/aer, 1, 57
Complecşi ai cobaltului, nichelului şi cuprului cu N(5-formilvaniliden) α aminopiridina , 9, 813
Complecşi ai Cr(III) cu sulfametinul şi sulfatiazolul, 8, 712
Complecşi de crom (III) în analiza chimică , 5, 469
Complex de Pt(II) cu derivaţi ai tiosemicarbazidei, 7, 643
Complexarea stereoselectivă a compuşilor aromatici prochirali , 4, 301
Compozite polimerice , reologie , 12, 1046
Condensatoare verticale , dimensionare , 6, 558
Coroziune, difuzunea hidrogenului atomic în probe piritizate şi nepiritizate de oţel carbon G52/28, în mediu de H_2S , 10, 920
Coroziunea galvanică a unor aliaje de aluminiu , 4, 338
Coroziunea unor aliaje amorfe în medii acide , 12, 1073
Coroziunea ţevilor de oţel ale unui evaporator din industria zahărului , 9, 830
Cromatografie pe strat subţire , vezi Matematică
Cromatografie pe strat subţire , investigaţii asupra pulberii de triacetat de celuloză R, 2, 164
Cupru , vezi Sulfatizol ; Baze Scihff ; electrolitică

D

Dănăilă, N., prof.dr.ing., 1 603, 607, 613
Dextran 2000-5000, oxidare cu iod generat electrochimic , 11, 961
Dibromura de titan, electrosinteza în electroliţi topiţi , 1, 39
Difracţie de raze X la temperaturi înalte , 7, 629
Dimetilsulfoxid-dioxan, viscozităţi şi densităţi ale amestecului binar , 1, 26

E

Echilibru chimic , 3, 247
Echilibru lichid- vapori în sisteme binare formate de tetraclorura de carbon cu n-propanol şi izobutanol , 12, 1042
Echilibru lichid-vapori în sistemul butiraldehidă-izobutanol , 11, 968
Electroceramică pe bază de SnO_2, preparare, proprietăţi, 10, 894 ; 11, 982
Elecrod-sumă, determinarea concentraţiei totale de ioni

liberi din soluţii , 2, 137
Electochimice, ascuţire ~ , 11, 972
Electrochimice, contribuţii la oxidarea electrochimică a *n*-propanolului, 12, 1034
Electrochimice , găurire ~ , 8, 729
Electrochimice, investigaţii în procesele ~ cu degajare de gaz la electrod , 4, 346
Electrolitică, depunere ~ cupru, nichel şi staniu, 7, 639
Etan, piroliză , 6, 515
Evaporator din industria zahărului, coroziunea ţevilor de oţel , 9, 830
Extracţie lichid-lichid , cu amestecătoare statice , 2, 116

F

3-Fenilpropentioamidă şi derivaţi, studii de voltametrie, 1, 31
Fenol, urme, determinare, 2, 158
Fier , determinare în probe de natură biologică , 4, 334
Fixică , cuantificarea câmpurilor plasmei , 8, 719
Fluide nenewtoniene, caracterizare, 7, 676
Fluidizare continuă cu contact diferenţial , 9, 800
5-Formilvanilină , vezi Baze Schiff
Fosfat de zinc-amoniu , obţinere, 7, 648
Fosfor, oxidare în câmp ultrasonor , 12, 1057
Fotocalorimetrie , determinări , 2, 158

G

Gaze naturale , obţinerea gazului de sinteză, 3, 236
Gaz de sinteză , obţinere, 3, 236
Gaze , reţinerea prafului din ~ prin spălare în strat mobil , 7, 657
Glucozoxidază, purificare , 7, 653
Gudron de lemn prelucrare , 12, 1025

H

Hidrocarburi C_4, oxidare selectivă pe catalizatori , 2, 122
Hidrocarburi C_4, oxidarea fracţiunilor industriale , 6, 521
Hidrocarburi n-parafinice , factori cinetici în procesul de sulfoxidare fotochimică a ~ , 9, 785
Hidrocarburi saturate , izomerizare , 11, 945
Hidrodeparafinarea , vezi uleiuri parafinoase
Hipocloritul de sodiu , studiul termochimic al reacţiei cu benzensulfonamida sodică , 1, 50

I

Instalaţii şi procese , vezi şi :amestecătoare; avariere; bioreactoare; condensatoare verticale; fluidizare; recipiente sferice; utilaje tip autoclavă
Istrati, C., dr. chimist, 11, 1002
Izotiocianaţi aromatici, reacţii cu acidul ε-aminocapronic, 5, 426
Izoxazolazoderivaţi , vezi Azoderivaţi

Î

Îngrăşăminte complexe lichide cu microelemente, obţinere, 4, 329
Îngrăşăminte complexe cu microelemente, bor , 8, 738

L

Lignină , stabilitatea unor radicali rezultaţi la iradierea γ , 1, 20

M

Matematică , analiza de sensibilitate a sistemelor dinamice , 8, 742
Matematică , teoria mulţimilor fuzzy, 5, 450
Matematică, ecuaţii Maxwell în medii neomogene, 7, 623
Matematică , modelarea ~ a procesului de sinteză a acidului clorhidric , 10, 907
Matematică , modelarea ~ a unui reactor tubular neizoterm de polimerizare , 11, 989
Mecanice , calculul parametrilor specifici zonei de tranziţie la maşinile de extrudere cu un melc , 12, 1065
Mecanice , influenţa vitezei şi schimbului de lucru mecanic asupra parametrilor de stare ai sistemului de curgere , 7, 668
Mecanice , metode şi standuri experimentale folosite pentru studierea procesului de amestecare , 12, 1060
Mecanice , palete pentru pompe de transfer , 5, 446
Mecanice , vezi şi amestecătoare , condensatoare verticale
Medicamente cu acţiune hipnotică , caracterizare , 10, 871
Medicamente , vezi şi acidul N-nitrobenzil aspargic , 10, 875
Mediul încojurător , calitate , 4, 368
Membrane lichide de tip emulsie , 4, 377
Membrane lichide , permeaţia ionilor Co^{2+} prin ~ , 10, 898
Metale , fenomenul de pasivare , 3, 240
Metan , cuplare oxidativă , 1, 53
Metil , dimetil , trimetil fenoli , analiză gaz cromatografică , 10, 914
N-metil-pirolidonă , absorbţia la presiuni înalte a amestecului gazos CO_2+ N_2+ H_2 în ~ , 12, 1054
2-Metoxifenol şi 2, 6-dimetoxifenol , 12, 1025
Monoterpenoide aciclice , dozare din ape uzate , 2, 168
Murgulescu , I.G., acad. în serviciul şcolii , ştiinţei şi culturii româneşti , 1, 5
Murgulescu , I.G., o viaţă , un om , o operă , 1, 8

N

Nichel , vezi Sulfatiazol; Baze Schiff; catalizatori de $NiO-Al_2O_3$; electrolitică
2, 4, 6-Nitrofenol , efectul asupra reacţiei de fotodegradare a tetranaftilporfirinei , 1, 61
Nucleu aromatic , inducţie asimetrică printr-un centru chiral situat în poziţia beta , 4, 305
Nuclear , diagrame de control statistic al proceselor chimice prin intermediul tehnicilor ~ , 8, 762

O

Oxiluminescenţă , evaluarea eficacităţii unor antioxidanţi fenolici , 1, 65

P

Penicilină V, separare prin extracţie , 12, 1021
Pigmenţi anorganici termorezistenţi pe bază de cobalt , sinteză , 9, 810
Piroliza etanului şi propanului , 6, 515
Plasmă solidă , oscilaţii de suprafaţă , 8, 719
Policarbonaţi , sinteză , 5, 475
Polietilenă de joasă densitate , protecţie antioxidativă , 1, 65
Potenţiometrică , determinarea cromului din oţeluri prin titrare complexometrică ~ , 11, 997
Potenţiometrică , metodă de determinare ~ a aluminiului în oţeluri înalt aliate , 9, 823

Potenţiostatică , aplicaţii ale metodei ~ la studiul coroziunii galvanice , 4, 338
Propan , piroliză , 6, 515
n-Propanol , oxidare electrochimică , 12, 1042

R

Radiotrasori în industria chimică , 5, 460
Răşini aminobismaleimidice , sinteză , 4, 314
Răşini epoxidice , compozite pentru palete pentru pompe de transfer , 5, 446
Răşini schimbătoare de ioni pentru purificarea glocozoxidazei , 7, 653
Reacţia de substituţie , mecanismul ~ dintre $[Co(C_2O_4)_3]K_3$ şi dipiridil în soluţie apoasă , 4, 323
Reactivi macromoleculari utilizaţi în sinteze organice , 3, 222
Reactor chimic de sulfonare , avariere , 3, 256
Reactor tubular neizoterm de polimerizare , 11, 989
Recipiente sferice cu dispozitive de amestecare , 4, 368
Reziduuri de micelii , recuperare glucozoxidază , 7, 653
Reziduuri petroliere de cracare termică , evoluţia parametrilor reologici , 5, 417; 6, 568
Rutozid , extracţie din boboci de Sophora Japonica , 9, 789

S

Săruri dicuaternare de amoniu , 6, 525
Senzor de umiditate pe bază de ceramică cu SnO_2 , 3, 254
Simularea procedeelor chimice , metodologie, exemple , 2, 101
Solide , oscilaţiile de suprafaţă ale plasmei solide , 7, 623
Solide , vezi şi : stabilitate termică , 1, 44
Solocrom dark blue , cinetică de reacţie , 4, 319
Soluţii solide binare cu serie continuă , concentrare , 2, 152
Spectrometrice , studiu comparativ a trei metode , 4, 334
Spectrofotometrice , studiul ~ al reacţiei de fotodegradare a tetrafenilporfinei , 11, 957
Spectrofotometrie , reacţia de fotodegradare a tetraarilporfinelor , 5, 431; 6, 536
Stabilitatea termică a solidelor , criterii de apreciere , 1, 44
Staniu , vezi Electrolitică
Sulf , obţinere din suspensii , 4, 354
Sulfametin , complecşi ai Co(III) cu ~ şi sulfatiazol , 8, 712
Sulfatiazol , complecşi ai Co(III) cu ~ şi sulfametin , 8.712
Sulfatiazol , complecşi ai Cu(II) şi Ni(II) , 5, 435
Sulfură de cadmiu , suspensii generatoare de H_2 la iradiere cu lumină din vizibil , 1, 16

T

Termodinamică , reconsiderarea metodei de analiz. exergetică , 3, 201
Termodinamice , calculul unor mărimi ~ la adsorbţia crisalvioletului şi albastrului metilen din soluţii apoase pe tuf vulcanic , 8, 723
Termodinamice , consideraţii ~ asupra procesului de schimb ionic al ionului Mn^{2+} pe zeolit natural modificat chimic , 11, 978
Tetraarilporfine , reacţia de fotodegradare , 5, 431; 6, 536
Tetrafenilporfina , fotodegradare , 11, 957
Tetranaftilporfirina , reacţie de fotodegradare în prezenţa 2, 4, 6-nitrofenolului , 1, 61
Tetrafenilporfinatul de magneziu , reacţia de fotodegradare a ~ , 9, 845
Tiosemicarbazida , derivaţi , 7, 648
p-Toluidină , vezi Baze Schiff
Triacetat de celuloză R , pulbere , caracterizare , 2, 164
Transferul de masă al oxigenului în bioreactoare cu agitare mecanică , 7, 664

U

Uleiuri parafinoase de hidrocracare , 10, 867
Utilaje tip autoclavă , dimensionare , 4, 354

V

Vibramicină (doxiciclină) , determinare sub formă de săruri complexe de tiocianato-crom(III) , 8, 757

X

p-Xilen , fabricare , 8, 704

Z

Zeolit natural modificat chimic , 11, 978
Zeoliţi sintetici NaX , 6, 552
Zeoliţi de tip pentasil şi mordenit , 7, 629

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202,
telefon 637 25 93 sau 637 65 00 int 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. Română, filiala sector VI
cod fiscal 434344
Corectura: Amelia Constantinescu
Editare computerizată : CHIMINFORM DATA S.A.

Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR INFORMÁCIÓS CSE

PECO S.A.

STR. G-RAL BUDIŞTEANU Nr. 11 bis SECTOR 1 BUCUREŞTI
Nr. înreg.: 140 / 936 / 1991 * cont : 301458001 B. C. R. fil. sector 6
Bucureşti * 47282153001 B.R.C.E. telefon: 613.38.10, telex: 10739 A
fax: 613.59.15 ; 613.31.12 ; 615.23.65.

Societăţile Comerciale" PECO" S.A. din întraga ţară desfăşoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE la INTERN prin depozite, prin tranzit şi staţii "PECO".

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin reţeaua proprie mărfuri şi produse de fabricaţie românească, din import sau preluate în consignaţie.

Societatea Comercială "TRANSPECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. efectuează diferite activităţi de servicii.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. sînt singurele societăţi, autorizate să distribuie butelii (ambalaj) pentru aragaz.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. prin secţia proprie de Cercetare şi Proiectare precum şi prin Centrul de Calcul execută studii şi proiecte în domeniile:

- depozite şi staţii pentru distribuţia produselor petroliere;
- gospodării de carburanţi şi lubrefianţi;
- construcţii şi amenajări spaţii comerciale, camping, parcări;
- STE -uri pentru locaţii de gestiune;
- studii pentru vînzări de active;
- consultanţă şi asistenţă tehnică de specialitate.

DISTRIBUITOR AL PRODUSELOR PETROLIERE

REINNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1994 LA PUBLICAŢIILE

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

Destinate atât specialiştilor din cercetare cât şi celor care lucrează nemijlocit în producţie , revistele noastre , singurele publicaţii de acest gen din ţară , vor publica în continuare studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie , aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia , teme de inginerie chimică şi de utilaje , precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii despre evoluţia chimiei pe plan mondial.

✿

✿ ✿

ABONAMENTE LA :

CHIMINFORM DATA S.A.: Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector 6

Telefon: (01) 637-65-00/22 sau (01)637-25-93;

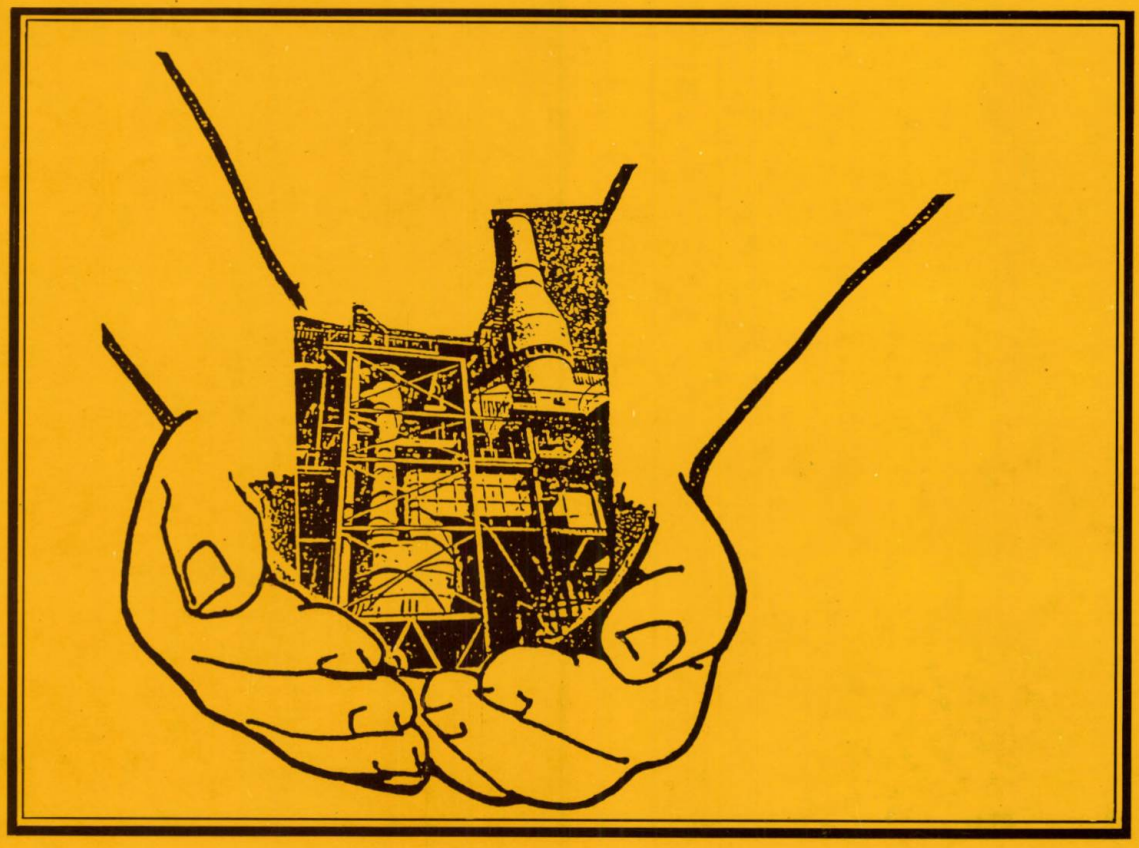
Telefax: (01)312-31-60;

Cont Virament: 301.45.07.01 la Banca Comercială Română, Fil.sector 6

E 1446

CHIMINFORM DATA s.a.

februarie 1994, vol 45
Chem. Abs.
RCBUAU 45(2) - 1994
ISSN 0034 - 7752



CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICA
BIOTEHNOLOGIE
UTILAJ CHIMIC
MARKETING - MANAGEMENT
DIN ISTORIA CHIMIEI

2 '94

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

ChimInform Data Network

CDN INFO HELP
40-1-06372201

- Marketing, promotion, anallze de piață, consumurl, balanță cerere /oferta, oportunități și canale de desfacere.
- Reclamă directă sau prin mass-media.
- Oportunități de afaceri în România.
- Industrla chlmică româna și comerțul exterior.
- Profil general, de industrle chimică și comerț exterior pe diverse țări.
- Flrme producatoare și firme de comercializare, pe produse, la nivel internațional.
- Tehnologii și echipamente moderne la nivel internațional pentru un anumit produs. Tendințe în cercetare științifică și tehnlcă pe un anumit produs.
- Analiza oportunităților comerciale, de investiții și de înființare de societăți mixte.
- Prezentarea tehnologiilor celor mai avansate, cei mai buni parametri de exploatare, soluții de reducere a poluării și analize de preț
- CHEMDATE: Baza de date prlvind tehnologii chimice și petrochimice, produse, producători, cercetări și comerțul exterior în domeniu:
Predicast, World Chemical Producers, Chemical Abstract, TOTAL AGENT (profil general, capacități și tehnologii de producție ale unor firme chimice și petrochimice), PROAGENT (produse chimice șl petrochimice la scară comercială), MICROCER (microproducție și cercetare), CHEMSTANDARD (comparare calitate produse chimice și petrochimice - Fluka, Merck,. ISO, STAS), CHEMTRADE (import și export de produse chimice și petrochimice în România).
- Poșta electronică (E-Mail): BE-Mail
ROMCHANGE. Bursă de produse, investiții și oportunități de afaceri la nivel mondial
- Rețeaua de date oferite de CDN:
INTERNET, ROEARN/BITNET, CHEMNET, STN,WIN
- Biblioteca CDN
- Publicații CDN: CDN Chem News Magazines, Revista de Chimie, Revista de materiale plastice.
- Editura CDN
- TRANSLAȚIE (traducere prin computer)
- POLIGRAFIE (o rețea de imprlmare color A3)
- APPLAY (Procesare de text, paginare și procesare de imagini realizate pe computere APPLE)
- CDN ENCOUNTERS
Organizare de simpozioane, întâlniri pe linie tehnologică, contacte între specialiști și alte evenimente în care sunt implicate cadre de conducere, pe teme majore economice, tehnologice și comerciale.

Chiminform Data s.a.
MacNet Investment srl

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1981

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

februarie 1994
vol. 45, pag. 85 - 174
Chem. Abs.:
RCBUAU 45(2) 85-174 (1994)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACȚIE

PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)

ALEXANDRU T. BALABAN,FLORIN BADEA, EMIL G. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIȘTE, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOȚOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL Gh. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

2

C. G. CĂLIN, E. BĂRBULESCU şi L.STOIANOVICI 89-96 Sinteze de dicetone şi derivaţi din clasa diaroilalcanilor

I. CĂLINESCU şi R. AVRAM 97-103 Obţinerea 1-naftolului din tetralină . I. Oxidarea catalitică a tetralinei la 1-tetralonă

C. SAVII,T. P. TĂVALĂ, C.AUMÜLLER şi G.G.SAVII 104-108 Sinteza unor pigmenţi anorganici termorezistenţi pe bază de cobalt.II. Evaluarea parametrilor cinetici pe baza datelor termogravimetrice

R. RUSSU şi A. RUSSU 109-115 Utilizarea sitelor moleculare în procese catalitice . VI. Argile structurate

E. PINCOVSCHI şi E.I. SĂLCIANU 116-121 Cinetica procesului de reducere catalitică a dioxidului de sulf cu oxid de carbon.I.Studiul procesului în puls cromatografic

C. NAŞCU şi I. POP 122-126 Activatori utilizaţi în procesul de metalizare chimică a dielectricilor.II. Studiul stabilităţii preparatelor de activator combinat pe bază de compuşi de Sn-Pd

M.VLASSA, M.KEZDI, , M. POJAR-FENEŞAN şi C. MOLNARIU 127-134 Cataliza prin transfer interfazic solid-lichid fără adaos de solvent

A.F.DĂNEŢ,A. PISOSCHI şi M. CHEREGI 135-141 Cuplarea analizei prin injectare în flux cu spectrometria de absorbţie atomică. Determinarea nichelului , cuprului, fierului şi cobaltului

N.TEODORESCU 142-150 Determinarea grosimii optime a peretelui cilindrului maşinii de extrudere.I. Rigiditatea circulară a cilindrului

E.HOPÎRTEAN şi V.COSMA 151-154 Electrodul membrană Cd^{2+} - selectiv, EMIS-Cd. III.Aplicaţii analitice

Scurte comunicări

G.POPESCU şi A.POPESCU 155-156 Valorificarea soluţiilor reziduale de la neutralizarea clorului

IUPAC - Tabelul greutăţilor atomice ale elementelor cu cinci cifre semnificative 170

Biotehnologie 157•Conjunctură economică 166 •Cronică 103•Informaţii tehnico-ştiinţifice 164 •Manifestări ştiinţifice 115,172

CONTENTS

C. G. CĂLIN, E. BĂRBULESCU ,L. STOIANOVICI
Synthesis of Diketones and Diaroilalkanes Derivatives 89

I. CĂLINESCU ,R. AVRAM
1-Naphthol Production from Tetraline.I. Tetraline Catalytic Oxidation to 1-Tetralene 97

C. SAVII, T. P. TĂVALĂ, C. AUMÜLLER , G. G. SAVII
Synthesis of Some Thermoresistent Inorganic Cobalt - Based Pigments II Kinetic Parameters Evaluation Based on the Thermogravimetrical Data 104

R. RUSSU ,A. RUSSU
Molecular Sieves Utilization in Catalytic Processes.VI. Structural Clays 109

E.PINCOVSCHI, E..I. SĂLCIANU
Kinetics of the Sulphur Dioxide Catalytic Reduction Process with Carbon Oxide . I. A Study of the Chromatographic Pulse Process 116

C. NAŞCU ,I. POP
Activators Used in Dielectrics Chemical Methalization Process.II. Study on the Stability of the Sn-Pd Based Compounds Activator - Preparations 122

M.VLASSA, M. KEZDI , M. POJAR-FENEŞAN,C. MOLNARIU ,
Solid-Liquid Interface Transfer Catalysis, Without Solvent Addition 127

A.F.DĂNEŢ,A. PISOSCHI , M. CHEREGI
Flow Injection Analysis Applied to Fe, Co, Ni and Cu. Determinations by Atomic Absorption Spectrophotometry 135

N.TEODORESCU
The Optimum Wall Thickness of the Extruder Barrel.I. The Circular Stifness of the Barrel 142

E.HOPÎRTEAN, V.COSMA
Analytical Applications of the Cd^{2+} - Selective EMIS - Cd Membrane Electrode 151

Short communications

G.POPESCU , A.POPESCU
Chlorine - Neutralization Waste Sollutions Turning to Value 155

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to :
Revista de Chimie,R-77131,Bucureşti,Calea Plevnei nr.139,C.P. 12-202,România

SOMMAIRE

C. G. CĂLIN, E. BĂRBULESCU , L.STOIANOVICI
Synthèses de dicétones et dérivés de la classe des diaroilalcanes 89

I. CĂLINESCU, R. AVRAM
Obtention de 1-naphtol de la tetraline. I. Oxydation catalytique de la tetraline à 1-tetralone 97

C. SAVII,T. P. TĂVALĂ, C.AUMÜLLER , G.G.SAVII
Syntèse de quelques pigments inorganigues thermorésistants à base de cobalt.II. Evaluation des paramètres cinétiques à base des données thermogravimétriques 104

R. RUSSU , A. RUSSU
Utilisation des tamis moléculaires dans des processus catalytiques,VI. Argiles structurées 109

E. PINCOVSCHI , E.I. SĂLCIANU
Cinétique du processus de réduction catalitique du dioxyde de soufre à oxyde de carbone.I. Etude du processus en bouffée chromatografique 116

C. NAŞCU ,I. POP

Activateurs utilisés aux processus de métallisation chimique des diélectriques.II. Etude de la stabilié des préparés d'activateurs combiné à base des composés de Sn-Pd 122

M.VLASSA, M.KEZDI, M. POJAR-FENEŞAN, C. MOLNARIU

Catalyse par transfert des interphases solide-liquide sans addition de solvent 127

A.F.DĂNEŢ,A. PISOSCHI , M. CHEREGI

Couplage de l'analyse par injection en flux à spectrométrie d'absorbtion atomique 135

N.TEODORESCU

Détermination du nickel, du cuivre, du fer et du cobaltDétermination de l'épaiseur optimale du parroi du cylindre de l'extrudeuse. I. Rigidité circulaire du cylindre 142

E.HOPÎRTEAN , V.COSMA

Applications analytiques de l'électrode membrane Cd^{2+} - selective, EMIS-Cd 151

Brèves communication

G.POPESCU , A.POPESCU

Valorisation des solutions résiduaires de la neutralisation du chlore 155

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'addresser à:
Revista de Chimie,R-77131,Bucureşti,Calea Plevnei nr.139,C.P. 12-202,România

INHALT

C. G. CĂLIN, E. BĂRBULESCU , L.STOIANOVICI

Synthese der Diketone und Derivate welche zur Klasse der Arylalkane gehören 89

I. CĂLINESCU , R. AVRAM

Herstellung des 1-Naphtols aus Tetralin.1.Katalytische Oxydation des Tetralins zu 1-Tetralon 97

C. ŞAVII,T. P. TĂVALĂ, C.AUMÜLLER , G.G.SAVII

Synthese einiger anorganischer Pigmente, welche Festigkeit bei thermischer Beanspruchung aufweisen, auf Grund von Kobalt.II. Ermittelung der kinetischen Parameter, auf Grund der thermogravimetrischen Daten 104

R. RUSSU , A. RUSSU

Anwendung der Molekularsiebe in katalytischen Prozessen.VI. Strukturierte Tonerden 109

E PINCOVSCHI , E. I. SĂLCIANU

Kinetik des Prozesses der katalytischen Reduktion des Schwefeldioxyds mit Kohlenstoffoxyd. I. Studium betreffend den Prozess, auf Grund von chromatographischem Puls 116

C. NAŞCU, I. POP

Aktivatoren welche im Prozess der chemischen Metallisierung der Dielektrika angewandt werden.II. Studium bettreffend die Stabilitat der Preparate, bestehend aus Aktivattormischung, auf Grund von Sn-Pd-Komplexe 122

M.VLASSA, M.KEZDI, , M. POJAR-FENEŞAN, C. MOLNARIU

Katalyse anhand der fest-flussig-Phasenübertragung, ohne Lösungsmittelzusatz 127

A.F.DĂNEŢ, A. PISOSCHI , M. CHEREGI

Kopplung der Analyse anhand der Einspritzung im Fluss mit der Atomabsorbtionspektrometrie. Bestimmung des Nikels, Kupfers, Eisens und Kobalts 135

N.TEODORESCU

Bestimmung der optimalen Wanddicke des Zylinders der Extrudermaschine. I. Die kreisförmige Starrheit des Zylinders 142

E.HOPÎRTEAN , V.COSMA
Analytische Anwendungsmoglichkeiten des Membranelektrods Cd^{2+} - selektiv, EMIS-Cd 151

Kurzberichte

G.POPESCU , A.POPESCU
Verwertung der Rückstände in Form von Lösungen, welche von der Neutralisation des Chlors stammen 155

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern ,wenden Sie sich bitte an :
Revista de Chimie,R-77131,Bucureşti,Calea Plevnei nr.139,C.P. 12-202,România

СОДЕРЖАНИЕ

К.Г.КЭЛИН,Е.БЭРБУЛЕСКУ,Л.СТОЯНОВИЧ
Синтез дикетонов и производных класса диароилалканов 89

И.КЭЛИНЕСКУ,Р.АВРАМ
Получение 1-нафтола из тетралина. I.Каталитическое окисление тетралина у 1-тетралона 97

К.САВИЙ,Т.П.ТЭВАЛЭ,К.АУМЮЛЛЕР,Г.Г.САВИЙ
Синтез некоторых неорганических термостойких пигментов на основе кобальта. II.Учитывание кинетических параметров на основе термогравиметрическтх данных 104

Р.РУССУ,А.РУССУ
Употребление молекулярного сита в каталитических процессах.VI.Структурированные глины 109

Е.ПИНКОВСКИ,Е.И.СЭЛЧЯНУ
Кинетика процесса каталитического восстановления двуокися серы с угарным газом.Изучение процесса в хроматографическом пульсировании 116

К.НАШКУ,И.ПОП
Активаторы применяемые в процессе химической металлизации диэлектриков. III.Изучение устойчивости у препаратов с комбинированным активатором на основе соединений Sn-Pd 122

М.ВЛАССА,М.КЕЗДЕ,М.ПОЖАР-ФЕНЕШАН,К.МОЛНАРИУ
Катализ через межфазный перенос твёрдое тело-жидкость без добавки растворителя 127

А.Т.Д Н Ц,А.ПИСОСКИ,М.КЕРЕДЖИ
Присоединение анализа инжектированием в потоке к спектрометрии атомической абсорбции.Определение никеля,меди,железа и кобальта 135

Н.ТЕОДОРЕСКУ
Определение оптимума толщины у стены цилиндра экструдера. I.Кольцевая жёсткость цилиндра 142

Е.ХОПЫРТЯН,В.КОСМА
Аналитические применения экструдера мембраны Cd^{2+}селективный,ЕМИС-Cd 151

Краткие сообщения

Г.ПОПЕСЕКУ,А.ПОПЕСКУ
Эксплуатация канализационных щёлков от нейтрализации хлора 155

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202

CAMELIA GEORGETA CĂLIN
EMILIA BĂRBULESCU
LELIA STOIANOVICI

Sinteze de dicetone și derivați din clasa diaroilalcanilor

C.Z.: 547.442

The paper is on the synthesis of some compounds of 1.5 and 1.6 diphenylalkanesdiones groups obtained by Friedel-Crafts reaction of some aromatic hydrocarbons with bichlorides of glutanic and adipic acids in the presence of anhydrous $AlCl_3$

1.5 and 1.6 diphenylalkanldions synthesized were then turned into oximes,acetylated derivatives of N-methyl and N-phenyl bicarbamates.
The reduction reaction of 1.6 - diphenylaekanediones with 1ATH4 , results in the appropriate diols which were subsequently turned into N-methyl and N-phenyl bicarbonates. Some other chemical transformations of the synthesized 1.6 diphenylalkanediones resulted in derivatives belonging to dithiocetones and diamines groups.
The structure of the newly obtained products was confirmed by an IR spectroscopy and RMN.

Sinteza și studiul proprietăților compușilor dicarbonilici din clasa diaroil-alcandionelor prezintă importanță teoretică și practică pentru obținerea unor compuși cu aplicații în diferite domenii.

Sinteza 1.5-di-fenialcandionelor se poate realiza din compuși monocarbonilici prin condensarea Michael [1-4], prin metoda Tilicenko [5-7], sau prin metoda Maroni-Barnaud [8,9]. De asemenea, bazele Manich în mediu alcalin se descompun în cetone α , β-nesaturate, care pot reacționa cu compuși având hidrogen activ după o reacție de tip Michael [10-12].

1,5-Di-fenilalcandionele se pot obține din compuși dicarbonilici prin metoda Marshall-Perkin [13], metoda Blaise și Koehler [14,15] și metoda Friedel-Crefts [16-23].

Reducerea duplicativă pe cale chimică a cetonelor vinilice, C_6H_5-CO-CH=CH_2, în prezența unor metale (Na,Zn,Mg) duce la cantități importante de 1,6-di-fenilalcandione, în funcție de metalul utilizat [24].

Sinteza dicetonelor din compuși organometalici se poate realiza utilizând derivații organici ai cadmiului și cloruri acide conform reacțiilor :

$$X\text{-Mg-}(CH_2)_n\text{-Mg}X + CdX_2 \rightarrow X\text{-Cd-}(CH_2)_n\text{-Cd-}X$$

$$X\text{-Cd-}(CH_2)_n\text{-Cd}X + 2RCOCl \rightarrow R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}(CH_2)_n\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}R$$

$n = 4,5,6,10;$ $\quad X =$ halogen

S-a constatat că în afara produsului principal de reacție, dicetona, se formează în cantități mici și alți produși secundari de reacție, (monocetone, cetone etilenice ciclice) în funcție de raportul dintre reactanți [25-27].

Dr. chim. CAMELIA GEORGETA CĂLIN, Academia de Studii Economice - București. Facultatea de Management.
Dr. chim. EMILIA BĂRBULESCU, Institutul de Cercetare și Tehnologie pentru Construcții de Mașini.
Dr.chim.LELIA STOIANOVICI, Institutul de Pesticide - București.

O altă metodă pentru obținerea dicetonelor simetrice constă în tratarea di-diazocetonelor cu trialchilborani [28-29] :

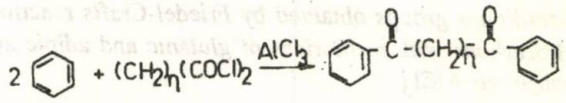
$$N_2CH - CO - (CH_2)_n - COCHN_2 + R_3B \rightarrow RCH_2 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - (CH_2)_n - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - CH_2R$$

Di-diazocetonele utilizate în aceste sinteze se pot obține prin tratarea clorurilor diacide cu diazometan [30].

Rezultate și discuții

În literatură [31,34] sunt descrise reacțiile unor cloruri acide cu hidrocarburile aromatice. De asemenea, sunt descrise [20,23] unele diaroilalcandione utilizate ca intermediari la sinteza α ,ω - difenil-diaminelor cu acțiune biologică.

Dicetonele simetrice din clasa diaroilalcanilor s-au obținut prin reacția Friedel-Crafts a hidrocarburilor aromatice cu diclorurile acizilor glutaric sau adipic în prezența clorurii de aluminiu anhidre conform reacției



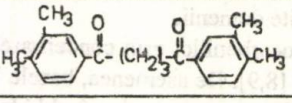
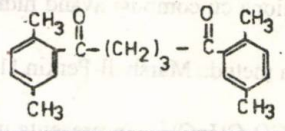
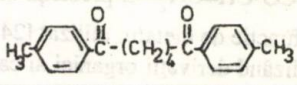
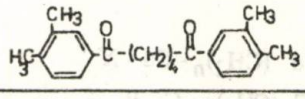
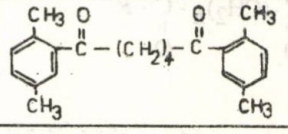
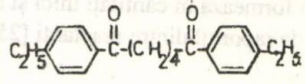
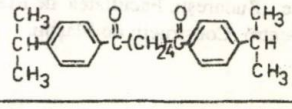
$n = 4,5$

Sinteza diclorurilor acizilor glutaric și adipic s-a efectuat [35] prin reacția acizilor respectivi cu clorură de tionil în prezența peroxidului de benzoil, în mediu de tetraclorură de carbon.

În tabelul 1 sunt prezentate dicetonele sintetizate prin metoda Friedel-Crafts, constantele lor fizico-chimice și datele analitice.

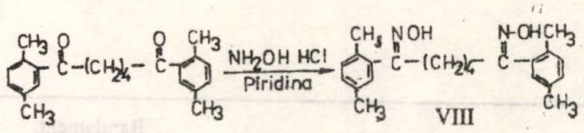
După cum se observă, randamentele sunt influențate de natura și poziția substituenților din hidrocarbura aromatică. Aceste rezultate sunt în concordanță cu reactivitatea diferită a hidrocarburilor aromatice.

Tabelul 1

Nr. comp.	Structura chimică	Randament, %	p.t., ^0C	Analiza elementară carbon, % calculat	carbon, % găsit	hidrogen, % calculat	hidrogen, % găsit
I		73	90	81,32	79,50	7,50	7,70
II		83	75	81,32	80,00	7,50	6,90
III		62	112	80,50	71,92	7,00	6,93
IV		75,8	90	82,00	77,36	7,90	6,40
V*		64,7	109	82,00	79,98	7,93	5,41
VI		29,6	95	82,00	79,03	7,93	8,31
VII		60	80-85	82,00	80,00	8,50	7,25

* Produs descris în literatură [31]

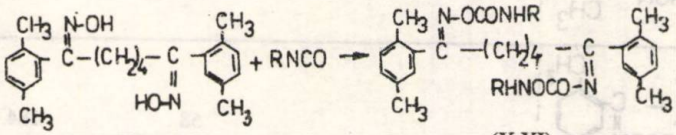
Prin reacția 1,6-di(2,5dimetil-fenil) hexan 1,6-dionei cu hidroxilamina în prezența piridinei s-a obținut dioxima corespunzătoare (tabelul 2)



VIII

Transformarea dioximei VIII în compusul diacilat corespunzător IX s-a realizat cu anhidridă acetică în prezența piridinei la temperatura de 60^0C.

Dioxima reacționează cu izocianatul de metil sau de fenil în mediul de eter etilic anhidru în prezența trietilaminei la temperatura de 25-30^0C conform reacției [36] :



R = CH_3, C_6H_5 (X,XI)

Reducerea 1,6-di(2,5dimetilfenil) hexan 1,6-dioximei la diamina corespunzătoare XII s-a efectuat în prezență de $LiAlH_4$ [23].

Se știe [37,41] că 1,5-și 1,6-difenilalcandionele au proprietatea (posibilitatea) de a se reduce în prezență $LiAlH_4$ conducînd la compuși diciclici sau aciclici.

Prin reacția diolului aciclic XIII cu izociant de metil sau fenil (raport molar 1:1,2) în mediu de eter etilic anhidru și în prezența trietilaminei s-au obținut di-N-metilcarbamatul XIV și respectiv di-N-fenilcarbamatul, XV.

1,6-Di (2,5dimetilfenil)hexan 1,6diona prin încălzire cu P_2S_5 a fost transformată în ditiocetona corespunzătoare XVI.

Din studiul spectrelor în IR [43] (înregistrate în $CHCl_3$,CCl_4 sau ulei de parafină la un aparat "Specord 75") ale 1,5 și 1,6-di-fenilalcandionelor sintetizate (tabelul 3) se constată următoarele : în domeniul 3010-3080 cm^{-1} apar benzile γ_{CH} care aparțin nucleului aromatic,iar la 1450-1600 cm^{-1} benzile γ_{C-C} ale acestui nucleu. De asemenea , se pot distinge benzile din domeniul 800-900 cm^{-1}, care confirmă structura nucleului aromatic substituit.

În domeniul 2880-2950 cm^{-1} apar benzile γ_{C-H} corespunzătoare grupărilor metilen prezentate în moleculele dicetonelor.

La 1670-1680 cm^{-1} apare foarte puternică banda $\gamma_{C=O}$ caracteristică grupării carbonil.

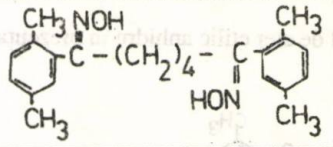
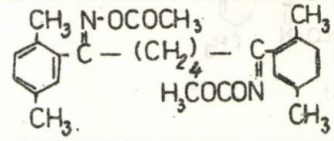
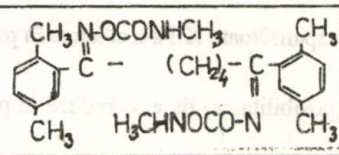
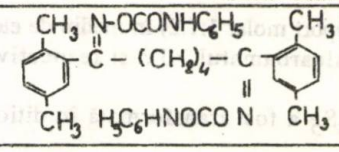
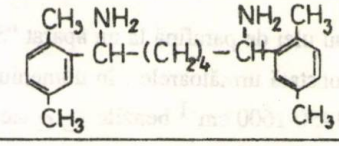
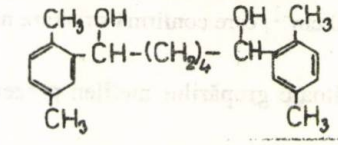
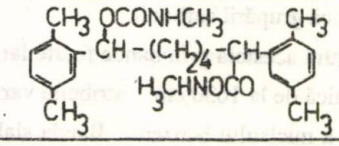
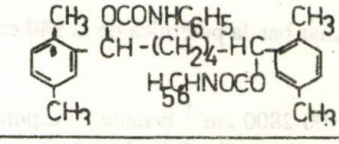
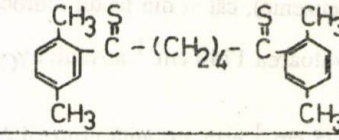
Spectrul în IR al dioximei VIII în ulei de parafină confirmă structura acesteia prin banda foarte largă de la 3210 cm^{-1} corespunzătoare unui OH asociat, banda de intensitate mică de la 1630 cm^{-1} atribuită variației de întindere γ_{C-H}, iar banda de la 1605 cm^{-1} aparține vibrației γ_{C-C} a nucleului benzenic. Banda slabă de la 1498 cm^{-1} corespunzătoare vibrației de deformație γ_{OH} din oximă, iar banda puternică de la 940 cm^{-1} este atribuită frecvenței de întindere γ_{N-O} caracteristică pentru oximă.

Spectrul în IR al compusului diacilat IX prezintă în domeniul 3100-2800 cm^{-1} benzile corespunzătoarre vibrațiilor de întindere γ_{CH} provenite atât din nucleul aromatic (benzenic), cât și din lanțul hidrocarbonat. Banda $\gamma_{C=O}$ de la de la 1750 cm^{-1} este deplasată puțin față de valoarea 1740 cm^{-1} atribuită $\gamma_{C=O}$ din

gruparea ester. Banda foarte puternică și largă cu maximum la 1195 cm^{-1} este atribuită grupării N-O-C- , ceea ce confirmă structura compusului.

În spectrul IR al dicarbamatului de N-fenil(în ulei de parafină apare banda de la 3265 cm^{-1} corespunzătoare vibrației γ_{NH}, cea de la 3020 cm^{-1} și umărul de la 3050 cm^{-1} atribuite vibrațiilor υ_{C-H}

Tabelul 2

Nr. comp.	Structura chimică	Randament, %	p.t., ^{0}C
VIII		50	135
IX		58	184
X		80	165
XI		80	148
XII		46	133
XIII		40	186
XIV		80	219
XV		80	148
XVI		60	126

Tabelul 3

Număr compus	Condiții de înregistrare	υC-H aril	υ C-H, alchil	υC=O, carbonil	υC=C, aril	υC-H aril
I	Soluție în CCl_4	3060 3040 3020	2950 2920 2860	1675 foarte puternic 1450	1600 1570 1450	820 870
II	Ulei de parafină	3060 3040 3020	mascat de solvent	1670 foarte puternic	1605 1550	820 870
III	Soluție în $CHCl_3$	3060 3040 3020	2945 2890 2860	1670 foarte puternic	1600 1560	810 870
IV	Soluție în CCl_4	3060 3040 3020	2950 2920 2860	1675 foarte puternic	1600 1570 1450	820 870
V	Ulei de parafină	mascat de solvent	mascat de solvent	1669 puternică	1600 1550 1450	820 870
VI	Ulei de parafină	mascat de solvent	mascat de solvent	1670 foarte puternic	1599 1550	810 850
VII	Soluție în CCl_4	3080 3030 3010	2960 2920	1670 foarte puternic	1600 1560	810 850

aromatic, iar cea de la 1590 cm^{-1} corespunzătoare vibrației υ_{C-C} aromatic. Banda de la 1640 cm^{-1} este banda "amidă I",iar cea de la 1540 cm^{-1}, largă, corespunde "amidei II". Benzile foarte slabe de la 1730 cm^{-1} corespund unei vibrații υ C=N deplasată.Apar benzi foarte puternice la 1220 cm^{-1} și 1310 cm^{-1}, care corespund legăturii -N-O-CO-, benzi deplasate cu circa, 100 cm^{-1} spre valori mai mari decât în cazul -C-O-CO-, ceea ce se explică prin substituirea atomului de carbon cu cel de azot.

Spectrul în IR al dicarbamatului de N-metil X confirmă structura acestuia prin următoarele benzi caracteristice : banda de la 1640 cm^{-1}(amida I)și cea de la 1540 cm^{-1}(amida II);banda de la 1590 cm^{-1} corespunde vibrației υ_{C-C} aromatic.Benzile slabe de la 1180 cm^{-1} și 1240 cm^{-1} corespund legăturii -N-O-CO-

Spectrul IR al diaminei XII în dicloretan prezintă următoarele benzi caracteristice:în domeniul 2800-3100 cm^{-1} apar benzile corespunzătoare vibrației υ_{C-H} din lanțul hidrocarbonat, iar la 3280 cm^{-1} banda largă pentru υ_{N-H} asociat. La 3580 cm^{-1} apare banda îngustă pentru υ_{N-H} neasociat.

În spectrul IR al diolului XIII pe lângă vibrațiile specifice nucleul benzenic și lanțului hidrocarbonat aopar la 1020-1000 cm^{-1} vibrațiile caracteristice grupării "alcool secundar".

Spectrul în IR al ditioacetonei XIV confirmă prezența grupării $\rangle C=S$ prin banda de adsorbție de la 1667 cm^{-1}.

Spectrele RMN ale compușilor sintetizați au fost înregistrate la un aparat Varian-A 60A în soluție de $CDCl_3$ și concentrație 10% , utilizând TMS ca semnal inten.

În tabelul 4 sunt prezentate atribuirile semnalelor protonilor și deplasările chimice (δ ppm) ale diaroilalcandionelor sintetizate.

Din examinarea acestor date reiese că singurul parametru spectral, care nu este influențat de numărul substituenților sau de poziția acestora pe nucleele aromatice terminale, este deplasarea chimică a grupărilor CH_2 mediane, care rămâne practic constantă la toți compușii studiați.

Tabelul 4

Nr. compus	Gruparea aromatică terminală	CH_2 median	CH_2 marginal	$CH_3(o)$	$CH_3(m)$	$CH_3(p)$	H aromatici
I	*o*-xilen	1,85-2,50 (1 CH_2)	3,05 (2 CH) tr (y=6,0 Hz)	-	-	2,30	7,19(m);7,70 şi 7,76 (*0 + 0*)
II	*p*-xilen	2,21 (1 CH_2)	3,00(2 CH_2) tr(y=6,0 Hz)	2,43	2,32	-	7,14(*m+p*);7,45(*o*)
III	toluen	1,83 (m) (2CH_2)	3,00(2 CH_2) (*m*)	-	-	2,40	7,26 şi 7,90(*o+m*) (sistem A_2B_2)
IV	*m*-xilen	1,76 (*m*) (2CH_2)	2,93(2 CH_2) (m)	2,46	-	2,32	7,06(2 m); 7,57 (*o*)
V	*p*-xilen	1,77 (*m*) (2CH_2)	2,93(2 CH_2) (m)	2,41	2,35	-	7,15(m.p); 7,41(*o*)
VI	etil-benzen	1,80 (*m*) (2CH_2)	3,00(2 CH_2)	-	-	2,73	7,25 şi 7,86 (*o+m*) (sistem A_2B_2)
VII	izopropil-benzen	1,80 (*m*) (2CH_2)	2,97(2 CH_2) (m)	-	-	2,97 1,26d	7,27 şi 7,89 (*o+m*) (sistem A_2B_2)

În spectrele RMN ale compuşilor (VIII, IX) se regăsesc aceleaşi grupuri de semnale pentru grupele metilen din poziţiile 2,3 şi separat pentru grupele metilen din poziţiile 1,4.De asemenea,se regăsesc semnalele pentru grupele marginal *p*-xilen.

Spre deosebire de dicetona V la oxima VIII şi acetatul oximei IX semnalele tuturor protonilor sunt mai ecranate.

Pentru grupările metilen din poziţiile 2,3 apar semnale la δ=1,53 ppm în loc de 1,76-1,80 ppm din dicetona V. Semnalele grupărilor metilen din poziţiile 1,4 apar la δ=2,70 ppm în loc de δ=2,93-3,00 ppm.

Grupele metil ale *p*-xilenului marginal prezintă semnale la δ=2,12-2,35 ppm faţă de δ=2,35-2,43 ppm, care reprezintă semnalele grupelor metil din dicetona V.

De asemenea, în aceste cazuri protonii aromatici dau semnale până la δ=7,20 ppm, pe când în cazul dicetonei V apar semnale pentru protonii aromatici şi la δ =7,45 ppm.

Acest efect s-ar putea explica prin faptul că legătura dublă C=N substituită la tomul de azot cu gruparea oxidril sau acetil este mai slabă decât legătura C =O, ducând la efecte dezecranante mai slabe asupra grupărilor metilen şi la efecte corespunzătoare asupra nucleelor aromatice.

În spectrul RMN înregistrat în $CDCl_3$ al diaminei XII apar semnale la δ=1,00-2,00 ppm pentru grupările metilen. Grupele metil ale *p*-xilenului marginal prezintă semnale la δ=2,18-2,25 ppm, care reprezintă semnalele grupelor metil din dioximă VIII.

Protonii aromatici în acest caz dau semnale la δ =6,56-7,13 ppm. La δ =2,15-2,85 ppm apar semnalele corespunzătoare celor două grupări "carbon terţiar" din poziţiile 1,6 şi ai celor doi protoni CH. Semnalele de la δ=9,00 ppm corespund celor doi protoni NH_2 cu legătură de hidrogen.

Partea experimentală

Sinteza 1,5 şi 1,6-di-fenil-alcandionelor prin metoda Friedel-Crats

Reacţia s-a efectuat într-un balon cu patru gâturi prevăzut cu agitator mecanic, refrigerent ascendent cu tub cu clorură de calciu şi pâlnie de picurare. În balonul de reacţie s-a introdus 1,1 mol hidrocarbură aromatică proaspăt distilată şi răcită la temperatura de -5^0C.

Sub agitare energică a fost adăugată în porțiuni $AlCl_3$ anhidră (1,2 moli) și apoi menținându-se răcirea și agitarea s-a adăugat timp de 1 h diclorură alifatică (1,5 moli) diluată cu hidrocarbură aromatică.

Amestecul de recție a fost agitat energic timp de 4 h la temperatura camerei și s-a menținut la această temperatură peste noapte. După descompunere pe gheață (200 g) și HCl concentrat(25 cm^3) amestecul de reacție a fost antrenat cu vapori de apă, fie înlăturat excesul de hidrocarbură aromatică prin distilare la vid.

În toate cazurile di-fenilacandionele s-au separat prin filtrare și s-au spălat cu o soluție de $NaHCO_3$ 10% (2x50cm^3) și apoi cu apă (3x50 cm^3).

Produșii de reacție au fost uscați și recristalizați din etanol 95%.

În cazul sintezei 1,6 di (4-izopropil-fenil)hexan, 1,6 dionei s-a folosit în calitate de solvent sulfura de carbon (19%).

Sinteza s-a efectuat într-o instalație similară celei descrise anterior. După adăugarea diclorurii acide amestecul de reacție a fost lăsat la temperatura camerei peste noapte, după care fost încălzit pe baie de apă timp de 6 h. S-a înlăturat apoi sulfura de carbon prin distilare, iar reziduul a fost descompus pe 200 g gheață și HCl concentrat (25 cm^3).

Produsul de reacție a fost extras cu eter etilic rece (3x50 cm^3), spălat cu soluție de $NaHCO_3$(3x50 cm^3) și apoi cu apă (3x50 cm^3).

Extractul eteric a fost uscat pe $CaCl_2$ anhidră și după îndepărtarea eterului etilic dicetonele se separă sub formă cristalină, iar după purificare din etanol 95% se prezintă sub forma unor cristale slab-gălbui.

Sinteza di-N-fenilcarbamatului 1,6 di-(2,5 dimetilfenil) hexan 1,6-dioximei

Într-un balon de 250 cm^3 cu trei gâturi, prevăzut cu refrigerent ascendent, pâlnie de picurare și termometru se introduc 10 g (0,03 moli 50 cm^3 eter etilic anhidru și câteva picături trietilamină drept catalizator. Amestecul de reacție se răcește în apă cu gheață și se adăuga 4 g(0,06 moli) izocianat de metil, astfel încât temperatura de recție să se mențină la aproximativ 20^0C. Amestecul de reacție se lasă în repaus timp de 24 h, după care se filtrează produsul cristalin obținut (18g). Randament 80%.

După recristalizare din amestec de clorură de metilen-etere etilic(1:3) produsul 1,6 di (2,5 dimetil fenil) hexan 1,6-di-N-fenilcarbamatul are p.t. 148^0C.

Sinteza di-N-metilcarbamatului

Într-un balon de 250 cm^3 cu trei gâturi, prevăzut cu refrigerent ascendent, pâlnie de picurare și termometru se introduc 10 g (0,03 moli) 1,6bis (2,5 dimetil-fenil)hexan-1,6-dioxima, 50 cm^3 eter etilic anhidru și câteva picături de trietilamină drept catalizator. Amestecul reacției se răcește în apă cu gheață și se adaugă 4 g(0,06 moli) izocianat de metil, astfel încât temperatura de reacție să se mențină la aproximativ 20^0C. Amestecul de reacție se lasă în repaus timp de 24 h , după care se filtrează produsul cristalin obținut (11 g). Randament 80%.

După recristalizare din amestec de clorură de metilen-eter etilic (1:3) produsul(are p.t. 165^0C 1,6-di(2,5-dimetil-fenil)hexan di-N-metilcarbamatul 1,6-dioximei.

Sinteza di-N-metilcarbamatului 1,6-di(2,5-dimetil-fenil) hexan-1,6 diolului

Într-un balon cu trei gâturi prevăzut cu refrigerent ascendent, pâlnie de picurare și termometru se introduc 10 g (0,03 moli) 1,6-di(2,5 dimetil-fenil)hexan-1,6diol, 50 cm^3 eter etilic anhidru și câteva picături trietilamină drept catalizator. Amestecul de reacție se răcește în apă cu gheață și se adaugă 4 g (0,06 moli) izocianat de metil, astfel încât temperatura de reacție să se mențină la aproximativ 20^0C. După un repaus de 24 h se filtrează produsul cristalin obținut cu randament de 80%. Di-N-metilcarbamatul 1,6-di(2,5-dimetil-fenil)hexan-1,6-diolului după recristalizare din amestec clorură de metilen-eter etilic (1:2) are p.t. 219^0C.

Concluzii

1. Sinteza 1,5 și 1,6-difenil-alcandionelor s-a realizat cu randament de 60-80% prin reacția Friedel-Craft a hidrocarburii aromatice în exces de diclorură acidă și în prezență de $AlCl_3$ anhidră.

2. Grupările carbonilice prezente în 1,6-difenil-alcandione au participat la o serie de reacţii caracteristice : reacţia cu hidroxilamina obţinându-se 1,6-dioximele respective şi transformarea în diolii corespunzători prin reducere cu $LiAlH_4$.

3. Dioximele sintetizate au fost transformate în dicarbonaţi ai acestora prin reacţiile cu izocianaţii de metil şi de fenil, în derivaţi diacilaţi şi în diamine prin reducere cu $LiAlH_4$. De asemenea , diolii sintetizaţi au reacţionat cu izocianaţii de metil şi de fenil transformîndu-se în dicarbonaţi.

4. 1,6 Di (2,5 dimetil-fenil) hexan 1,6 diona prin reacţia cu pentasulfura de fosfor a fost transformată în ditiocetona corespunzătoare.

Bibliografie

1. MICHEL,A., Organic Reactions, Adams R Editor, New York, **10**, 1959, p.179
2. STOBBE,H., Ber.Deutsch.Chem.Ges., **35**, 1902,p.1445
3. NIELLEN,T.A. şi HASELTINE,S., J.Org.Chem., **33**, 1968,p.3264
4. JOHNSON,S., Bull.Soc.Chem.France, 1955, p.261
5. TILICENKO,M.N., Zhur.Org.Khim. **25**, **28**, 1956, p.120,nr.87, 1955, p. 2503
6. TILICENKO,M.N., Zhur.Org.Khim., **25**, nr.87, 1955, p.2503
7. TILICENKO,M.N. şi HARCENKO,Y.G., Dokl.Akad.Nauk 110, 1956,p.226
8. MARONI-BARNAUD,Y., CORRICAON-GUIGON,L., MARONI,P. şi BERTRAND,J., Tetrahedron Letters **20**, 1966, p.2243
9. MARONI-BARNAND,Y., GORRICAON-GUIGON,L., MARONI,P. şi BERTRAND,Y., Bull.Soc.Chim.France, nr.10, 1966, p.3128
10. MANNICH,C. şi BROSE,W., Ber.Deutsch.Chem.Ges., **36**, 1903, p.1341
11. RAPSON-ROBINSON,J.Chem.Soc.,1935, p.1285; 1936, p.759
12. SNYDER,KATZ,J.Amer.Chem.Soc., **69**, 1947,p.3140
13. MARSHALL, PERKIN,J,J.Chem.Soc.,**57**,1890, p.241
14. BLAISE,R.E., Compt.Rend., **173**,1921, p.313
15. BLAISE,R.E. şi KOEHLER,A., Bull.Soc.Chim.France,1909,p.681; 1910,p.655
16. OLAH,G.A. şi KUHN,S.J., Friedel Crafts and Related Reactions, vol III, cap.XXXVIII, London, Interscience Publishers, 1964, p.1211
17. BORSCHE,W. şi WALLEMANN,J.Ber.Dtsch.Chem.Ges., **45**, 1912, p.3713
18. FUSON,R.C., KUYKENDALL,S.B. şi WILHELM, G.W., J.Amer.Chem.Soc.,**53**, 1931, p.4187
19. GISVALD,O., BUELOW,D. şi CARLSON,E.H., J.Amer.Pharm.Chem.,**35**, 1946,p.188
20. PRATIVA,M. şi BOROVICKA,M., PLIML,J., Coll.Czech.Chem.Comm., **21**, 1956, p.607
21. BANNISTER,B. şi ELSNER,B.B., J.Chem.Soc., 1951, p.1055
22. CHAKRAVARTI,D., CHAKRAVARTI,S.S., J.Indian.Chem.Soc., **48**, nr. 11, 1971, p. 1001
23. LEONARD,J.,FLIEDNER,Jr. şi MYERS,M., J.,J.Med.Chem., **14**, 1971,p.580; 16, 1973, p.749
24. WIEMANN,J., Ann.Chem.France, **11**, nr.5, 1936,p.271
25. SONSSAN,G. şi FREON,P., Compt.Rend., 1966,p.933
26. SONSSAN,G. şi FREON,P., Bull.Soc.Chim.France, 1972,p.4228
27. KRAUSE,E., Chem.Ber.E., nr.50, 1971, p.1813
28. HOOZ,J. şi LINKE,S., J.Amer.Chem.Soc., **90**, 1968,p.5936
29. BROWN,A.C., COLEMAN,R.A. şi RATHARE,M.W., J.Amer.Chim.Soc., **90**, 1968, p.499
30. BROWN., H.C. şi BENJAMIN,W.A., Org.Reactions, nr.13, 1963, p.1
31. BLAISE,R.E, şi KOEHLER,A., Bull.Soc.Chim.France, 1909, p.681
32. BLAISE,R.E. şi KOEHLER,A., Bull.Soc.Chim.France, 1910, p.655
33. BLAISE,R.E., Compt.Rend., nr.173, 1921, p.313
34. AUGER,V., Ann.Chim.et Physique, nr.22, 1981, p.289
35. CĂLIN,G.C., SARBU,P. şi ŢEPEŞ,G.,Progrese şi perspective în fabricarea şi prelucrarea fibrelor chimice, Săvineşti, mai, 1980
36. CĂLIN,G.C., Teză de doctorat, iulie, 1982
37. WISLICEMUS,J., Ber.Dt Sch.Che. Ges., nr.29, 1986, p.742
38. JAPP,F.R. şi MICHIE,A.C., J.Chem.Soc.,**79**, 1901, p.1010
39. COLONGE,J., DREUX,J. şi DEPLACE,H.,Bull.Soc.Chim.France, 1957, p.342
40. ALLWIN,R., COLONGE,J., GRIEGEE,R. şi DREUX,J.Bull.Soc.Chim.France, 1958, p.1178
41. ALAIN PALSKY,M.N., JEAN AUET. şi DREUX,J., Bull.Soc.Chim.France, 1967,p.4277; Compt.Rend., 1966, p.1543

Intrat în redacţie : 10 V 1991

IOAN CĂLINESCU
RADU AVRAM

Obținerea 1 -naftolului din tetralină

I.Oxidarea catalitică a tetralinei la 1-teteralonă

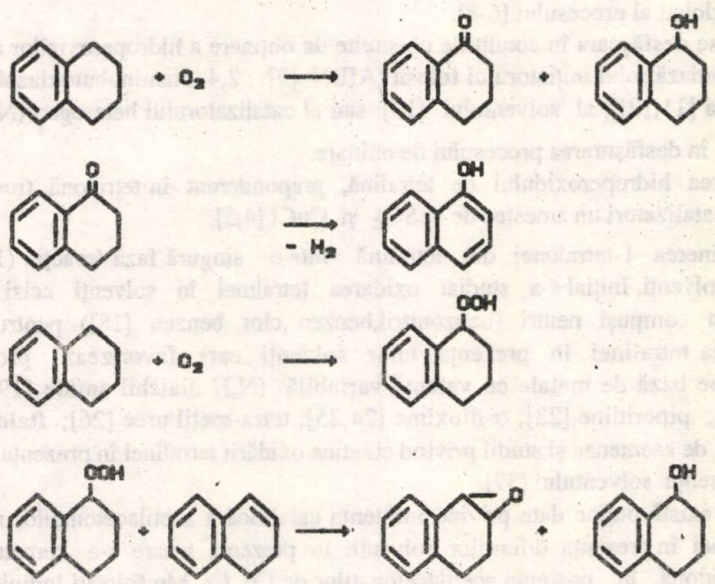
C.Z.: 668.746.2

The paper studied the oxidation in solvent (i.e. acetic acid, dimethyl formamide, N-methyl pyrrolidine) of the tetraline, containing molecular oxygen, in the presence of the following catalysts. $Co(OAc)_2$, $Co(acac)_2$, $Mn(acac)_2$, $Cr(acac)_3$ meant for the 1-tetralone production.

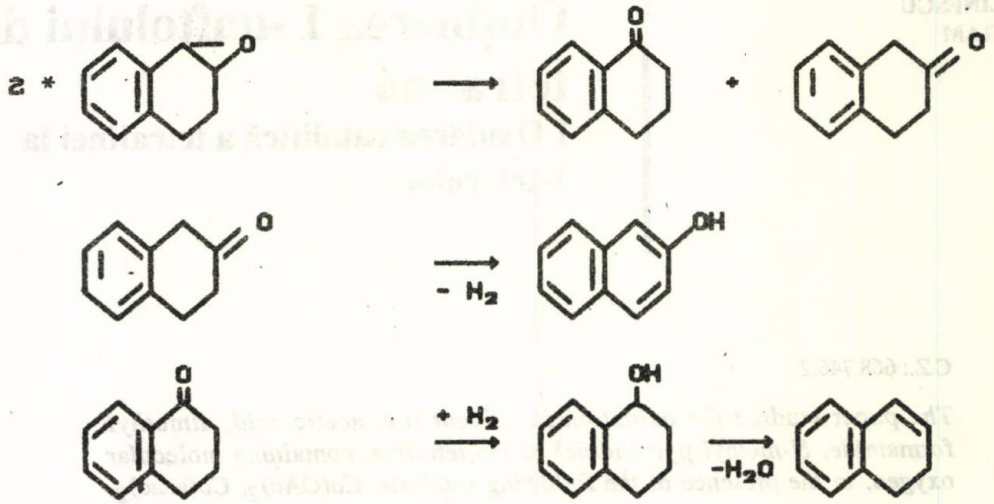
The solvent importance for the reaction process is rendered evident.

The influence of the acetylacetonates catalysts upon the tetraline oxidation in N-methyl pyrrolidone was studied. For the individual catalyst, the tetraline oxidation rate grows in the following order : Cr<Mn<Co, the selectivity of tetraline transformation to 1-tetralone grows in the order : Mn<Co<Cr and the selectivity in tetralyl hydroperoxide in the order Cr<Co<Mn. With catalyst-pairs (10 :1 ratio), remarcable results were obtained with the Cr : Co pair.

Naftolii sunt intermediari importanți pentru obținerea de coloranți și antidăunători. Metodele clasice de obținere sunt hidroliza 1-naftil aminei la 1-naftol și topirea alcalină a acidului 2-naftalin sulfonic la 2-naftol [1]. Aceste procedee caracterizate de consumuri specifice mari și de cantități importante de ape reziduale sunt înlocuite de procesele, prin care se realizează transformarea tetralinei în 1-naftol (reacțiile (1),(2) [2]) sau în 2-naftol (reacțiile (3)-(7) [3]). Noile tehnologii permit să se organizeze fabricarea la scară mare a naftolilor, în sisteme continui, fără obținerea unor cantități importante de ape reziduale asigurând și o calitate deosebită a produselor obținute.



Ing.IOAN CĂLINESCU, prof.dr.ing.RADU AVRAM, Universitatea-Politehnica, București. Facultatea de Chimie Industrială

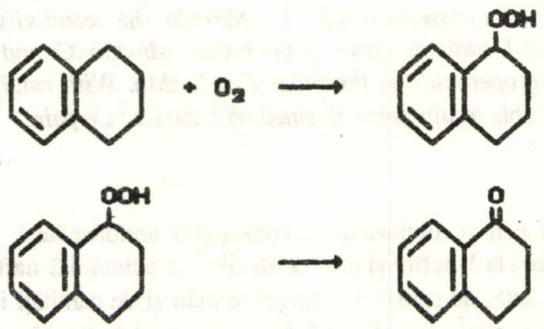


(5)

(6)

(7)

Obținerea tetralonei din tetralină se poate realiza într-o singură fază (reacția (1)) sau în două faze distincte (reacțiile (3),(8) [4,5]):



(3)

(8)

Esențial pentru buna desfășurare a procesului este obținerea unui raport 1-tetralona/1-tetralol maxim, deoarece existența tetralolului în reacția de dehidrogenare (2) conduce la naftalină, deci la micșorarea randamentului global al procesului [6-8].

Reacția (3) se desfășoara în condițiile obișnuite de obținere a hidroperoxizilor alchil-aromatici . Studiile efectuate evidențiază rolul inițiatorului folosit (AIBN [9] ; 2,4 diaminobutoxiazobenzen [10] ; polidihidro-butoxi-crisoidina [11,12]), al solventului [13] sau al catalizatorului heterogen (NiO pe suport [14]; Ag_2O pe suport [15]) în desfășurarea procesului de oxidare.

Transformarea hidroperoxidului de tetralină, preponderent în tetralonă, (reacția (8)) se poate realiza folosind drept catalizatori un amestec de $FeSO_4$ și CuCl [4,5].

Pentru obținerea 1-tetralonei din tetralină într-o singură fază (reacția (1)) s-au utilizat numeroși catalizatori și solvenți. Inițial s-a studiat oxidarea tetralinei în solvenți acizi (acetic, propionic,butiric [16-18]) sau în compuși neutri (benzonitril,benzen ,clor benzen [18]) pentru ca ulterior să capete interes oxidarea tetralinei în prezența unor solvenți care favorizează procesul de complexare a catalizatorilor pe bază de metale cu valență variabilă (N,N dialchil amide [19,20];acilmorfolina [21]; pirolidone [22]; piperidine [23]; α-dioxima [24,25]; tetra-metil uree [26]; ftalocianine [27-30] și alții [31-36]). Există, de asemenea și studii privind cinetica oxidării tetralinei în prezența catalizatorilor complecși metalici și în absența solventului [37].

În literatură există puține date privind influența catalitică a acetilacetonaților metalelor tranziționale la oxidarea tetralinei în prezența diferiților solvenți. In prezenta lucare s-a cercetat oxidarea tetralinei ,în N metil pirolidonă, în prezența acetilacetonaților de Co, Cr, Mn folosiți individual sau în amestec ,la diferite rapoarte ale cationilor.

Partea experimentală

Reactivii utilizați au fost : tetralină (Merck min.98%), acid acetic (Reactivul 96%), dimetil formamidă (Merck 99,5 %), N metil pirolidonă (tehnică, purificată prin trecere peste alumină și cărbune activ) , $Co(OAc)_2 *4H_2O$ (Reactivul 98%), acetil acetonați de Co, Cr, Mn (Fluka 98%).

Oxidările s-au efectuat într-un reactor de sticlă (vol.reacție 100 ml.)prevăzut la partea inferioară cu o placă poroasă de sticlă, prin care s-a barbotat O_2 cu un debit de 20 l/h. Temperatura de reacție a fost menținută la 75° C ; timpul de reacție a fost de 3-4 h.

Pentru analiza amestecului de reacție s-a determinat chimic concentrația totală de hidroperoxid [38] și cromatografic concentrațiile de tetralină , tetralonă , tetralol și solvent. (Cromatograf Fractovap 2400 ; detector de ionizare în flacără ; gaz purtător N_2 40 cm^3/min ; coloane 2m*4mm Carbowax 20M (10%g) / Cromosorb W AW 80/100 mesh ; temperatura coloana 200°C ; standard intern ciclohexil benzen).

Pentru determinarea concentrațiilor inițiale, reale ,de tetralonă și tetralol s-a ținut cont de faptul (verificat experimental)că hidroperoxidul de tetralil în condițiile cromatografice se descompune în tetralonă și tetralol :

$$C_{real,i} = C_{total,i} - C_h * \frac{C_{total,i}}{C_{total,j}} \qquad (9)$$

unde :

$C_{real,i}$ = concentrațiile reale de tetralonă, tetralol;

$C_{total,i}$ = concentrațiile de tetralonă, tetralol, determinate gaz- cromatografic;

C_h = concentrația de hidroperoxid determinată chimic.

Într-un prim set de determinări s-a realizat oxidarea tetralinei în prezența catalizatorilor de acetat de Co și acetilacetonați de Co și Cr în diferiți solvenți (acid acetic, dimetilformamidă, N metil pirolidonă). Rezultatele sunt prezentate în tabelul 1.

In continuare s-a realizat oxidarea tetralinei in N metil pirolidona folosind drept catalizatori acetilacetonați de Co, Cr, Mn. Condițiile specifice sunt prezentate în tabelul 2 iar compoziția rezultată a amestecului de reacție este prezentată în tabelul 3.

Tabelul 1

OXIDAREA TETRALINEI IN PREZENȚA CATALIZATORILOR ($Co(OAc)_2$, $Cr(acac)_2$, $Co(acac)_2$), ÎN SOLVENT (ACID ACETIC (AcOH) , DIMETILFORMAMIDA (DMF), N-METIL-PIROLIDONA (NMP))

condiții de reacție : $[tetralina]_0$=4 mol/l ; timp reacție = 3h ;temperatura 75°C

Nr. exp	Solvent	Catalizator formulă - [cat] mol/l	Compoziția finală (%g. - G.C) tetralina	tetralol	tetralonă	solvent	alți produși	Conversia tetralinei	Selectivitate în tetralonă
1	AcOH	$Co(OAc)_2$ 0.01	20.0	6.0	23.0	46.0	5.0	60.1	68.9
2	AcOH	$Co(OAc)_2$ 0.02	21.0	9.0	21.0	46.0	3.0	58.4	64.5
3	AcOH	$Co(OAc)_2$ 0.04	20.0	10.0	18.0	48.0	4.0	58.7	57.3
4	AcOH	$Co(acac)_2$ 0.01	30.0	11.7	12.2	43.0	3.1	44.4	46.0
5	DMF	$Co(acac)_2$ 0.01	53.0	0.3	0.7	44.0	2.0	4.5	25.2
6	DMF	$Cr(acac)_3$ 0.01	50.0	0.5	2.5	46.0	1.0	6.6	64.3
7	NMP	$Co(acac)_2$ 0.01	16.0	7.3	30.4	44.0	2.3	69.1	76.7
8	NMP	$Cr(acac)_3$ 0.01	35.0	0.9	16.7	46.0	1.4	32.7	88.7

* Selectivitate în tetralonă = $\frac{\text{moli tetralina transformată în tetralonă}}{\text{total moli tetralina transformată}}$

Tabelul 2

OXIDAREA TETRALINEI ÎN PREZENTA CATALIZATORILOR ACETILACETONAȚI, ÎN SOLVENT NMP

(temperatura de reacție 75°C)

Nr. exp.	Catalizator, mol/l·10⁵	[Tetralina]$_0$ mol/l	Timp, h	Tetralina	Hidroperoxid	Tetralona	Tetralol
				(..... mol/l .....)			
9	$Co(acac)_2$ 5	3	1	1.77	0.42	0.73	0.06
			2	1.16	0.34	1.35	0.12
			3	0.92	0.28	1.60	0.14
			4	0.86	0.24	1.69	0.16
10	$Cr(acac)_3$ 5	3	1	2.44	0.28	0.25	0.02
			2	2.15	0.24	0.55	0.03
			3	1.88	0.15	0.87	0.05
			4	1.80	0.12	0.97	0.06
11	$Mn(acac)_2$ 5	3	1	2.56	0.38	0.04	0.004
			2	2.11	0.57	0.26	0.03
			3	1.84	0.77	0.30	0.034
			4	1.50	0.71	0.64	0.07
12	Co(acac)2 10	3	1	1.65	0.38	0.89	0.05
			2	1.03	0.33	1.43	0.09
			3	0.81	0.30	1.74	0.12
			4	0.75	0.25	1.79	0.12
13	Co(acac)2 1	3	1	2.12	0.49	0.30	0.06
			2	1.60	0.63	0.65	0.07
			3	1.40	0.70	0.73	0.09
			4	1.21	0.64	0.95	0.12
14	$Co(acac)_2$ 1	3	1	2.18	0.54	0.21	0.02
	$Mn(acac)_2$ 0.1		2	1.78	0.61	0.47	0.05
			3	1.50	0.76	0.60	0.06
			4	1.22	0.59	0.98	0.10
15	$Co(acac)_2$ 1	3	1	2.48	0.20	0.29	0.02
	$Cr(acac)_3$ 0.1		2	2.20	0.28	0.43	0.04
			3	2.02	0.35	0.52	0.06
			4	1.75	0.30	0.81	0.09
16	$Co(acac)_2$ 1	4	1	3.28	0.24	0.37	0.03
	$Cr(acac)_3$ 0.1		2	2.76	0.36	0.76	0.05
			3	2.30	0.44	1.07	0.09
			4	2.03	0.30	1.42	0.13
17	$Co(acac)_2$ 1	5	1	3.91	0.26	0.67	0.06
	Cr(acac)3 0.1		2	3.22	0.37	1.22	0.09
			3	2.73	0.51	1.54	0.12
			4	2.30	0.40	2.00	0.15
18	Cr(acac)3 1	4	1	3.35	0.20	0.34	0.01
	$Co(acac)_2$ 0.1		2	2.97	2.24	0.61	0.03
			3	2.54	0.41	0.85	0.05
			4	2.24	0.26	1.30	0.06
19	$Cr(acac)_3$ 1	5	1	4.14	0.20	0.54	0.02
	$Co(acac)_2$ 0.1		2	3.43	0.23	1.16	0.04
			3	3.01	0.37	1.42	0.06
			4	2.49	0.29	1.97	0.08
20	$Cr(acac)_3$ 1	6	1	4.65	0.20	1.08	0.05
	$Co(acac)_2$ 0.1		2	3.83	0.24	1.75	0.07
			3	3.22	0.28	2.28	0.09
			4	2.78	0.26	2.68	0.11

Interpretarea şi discuţia rezultatelor

Din analiza datelor prezentate în tabelul 1 se poate observa că în solvent acid , acetatul de Co este un catalizator mai activ decât acetil acetonatul de Co , realizând o conversie mai mare a tetralinei şi o selectivitate mai bună în 1- tetralonă. Utilizarea drept solvent a N-metil pirolidonei permite obţinerea unor selectivităţi mai mari în tetralonă, iar în prezenţa acetil acetonatului de cobalt şi a unei conversii însemnate a tetralinei. Incercarea de a utiliza ca solvent dimetil formamida ,în condiţiile de lucru studiate , nu permite realizarea unor conversii sau selectivităţi semnificative.

Având în vedere aceste rezultate s-a efectuat setul doi de experienţe , folosind drept solvent N metil pirolidona . S-a urmărit influenţa tipului de cation (Co, Cr, Mn ,separat sau împreună) şi concentraţia iniţială a hidrocarburii asupra desfăşurării reacţiei de oxidare a tetralinei.

Din valorile privind compoziţia amestecului de reacţie (prezentate în tabelul 2) s-au determinat conversia tetralinei, selectivităţile transformării tetralinei şi raportul concentraţiilor de tetralonă şi tetralol (prezentate în tabelul 3).

Pentru catalizatorii individuali (exp.9-11) se observă diferenţe mari între activitatea catalitică a acestora : viteza de oxidarea a tetralinei creşte în ordinea Cr < Mn < Co , selectivităţile în 1-tetralonă în ordinea Mn < Co < Cr iar selectivităţile în hidroperoxid în ordinea Cr < Co < Mn.

Din analiza rezultatelor experimentale 9-12 se observă că odată cu creşterea concentraţiei catalizatorului de $Co(acac)_2$ creşte şi conversia tetralinei şi capacitatea catalizatorului de a grăbi descompunerea hidroperoxidului de tetralil , astfel încît creşte şi selectivitatea în 1-tetralonă.

Tabelul 3

VALORILE DETERMINATE PENTRU CONVERSIA ŞI SELECTIVITATEA TRANSFORMĂRII TETRALINEI
(valori calculate din date experimentale, condiţii de reacţie conform tabelului 2)

Nr. exp	Timp, h	Conversie tetralina, %	Selectivitatea transformării tetralinei în,% : hidroperoxid	tetralonă	tetralol	tetralonă / tetralol
9	3	69	14	77	07	11.4
	4	71	11	79	08	10.6
10	3	37	13	78	05	17.4
	4	40	10	81	05	16.2
11	3	39	66	26	03	8.8
	4	50	47	43	05	9.1
12	3	73	14	79	06	14.5
	4	75	11	80	05	14.9
13	3	53	44	46	06	8.1
	4	60	36	53	07	7.9
14	3	50	51	40	04	10.0
	4	59	33	55	06	9.8
15	3	33	36	53	06	8.7
	4	42	24	65	07	9.0
16	3	43	26	63	05	11.9
	4	49	15	72	07	10.9
17	3	45	23	68	05	12.8
	4	54	15	74	06	13.3
18	3	37	28	58	03	17.0
	4	44	15	74	03	21.7
19	3	40	19	71	03	23.7
	4	50	12	79	03	24.6
20	3	46	10	82	03	25.3
	4	54	08	83	03	24.4

În continuare s-a studiat influența perechilor de catalizatori asupra desfășurării reacției de oxidare a tetralinei (concentrația catalizatorilor fiind pentru primul 10^{-3} mol/l iar pentru al doilea 10^{-4} mol/l).

Utilizarea catalizatorilor Co-Mn (exp.14) nu conduce la obținerea unor rezultate semnificativ diferite de cele realizate prin utilizarea drept catalizator a Co (exp.13).

Folosirea catalizatorilor Co-Cr (exp 15-17) produce o modificare a rezultatelor în sensul creșterii ușoare a selectivității în 1-tetralona și implicit a raportului tetralonă / tetralol față de rezultatele obținute prin utilizarea drept catalizator a Co (exp.13).

Rezultate remarcabile se obțin prin utilizarea catalizatorilor Cr-Co care îmbină selectivitatea mare în tetralonă a catalizatorului de Cr (exp.10) cu conversia mare a tetralinei realizată de catalizatorul de Co (exp.13) iar aceste rezultate sunt obținute la concentrații mici ale catalizatorilor.

Pentru perechile de catalizatori Co-Cr și Cr-Co s-au realizat exp. 15-20, modificându-se și concentratia inițială a tetralinei. Pentru ambele perechi de catalizatori se observă că odată cu creșterea concentrației de hidrocarbură crește atât conversia tetralinei , cât și selectivitatea în tetralonă.

Concluzii

La oxidarea , în solvent , a tetralinei , cu oxigen molecular , în prezența catalizatorilor : $Co(OAc)_2$, $Co(acac)_2$, $Mn(acac)_2$, $Cr(acac)_3$ se constată următoarele :

- activitatea catalizatorului este dependentă de solventul utilizat (acidul acetic, N metil pirolidonă, dimetil formamidă) ;
- proprietățile catalitice diferite ale acetil acetonaților de Co , Cr , Mn , manifestate în cazul oxidării tetralinei în N metil pirolidonă, pot fi corelate astfel încât folosirea unor perechi catalizator - cocatalizator să permită obținerea unor selectivități mari în tetralonă la conversii însemnate ale tetralinei.

Bibliografie

1. URSEANU, S.,FLORU L.,TĂRĂBĂȘANU, C. și PALEA R.,Chimia și tehnologia intermediarilor aromatici și a coloranților, Ed .Didactică și Pedagogică, București ,1980
2. TROFIMOV, V.J.,LEVKOV, I.L. și JOKUBSON, A.M., Khim.Prom., 3 ,1973,p.192
3. REES, C.T. și SUGERMAN, G., Brevet SUA, 3890397 ,1973
4. YAMAUCHI T , NAMBU, H. și URAWA ,N., Brevet SUA, 4283352 , 1981 ; CA 95:186947d
5. YAMAUCHI ,T. și NAMBU ,H., Brevet Anglia, 1588853 , 1981; CA 95:97457b
6. ORLOWSKI , J.,CIESLAKOVA, L. și KROL , Z., Przem.Chem 47,1968,p.266 ; CA 70:3611f
7. KUDO, K.,OHMAE ,T.,TOYOSHIMA, Y. și HARA, S., Brevet Germania, 2508334 ,1975 ; CA 84:43701f
8. YAMAUCHI ,T. și NAMBU, H., Brevet Germania, 2631324 ,1977 ; CA 87:22876p
9. CHERVINSKI, R.A. și PAVLYNK, G.V., Neftehimia, 18 ,1978,p.91
10. AMOSOV, Yu.I.,KOTLIAREVSKI, I.L. și TERPUGOVA , M.P.,Brevet URSS,585161 , 1977
11. AMOSOV, Yu.I.,TERPUGOVA, M.P. și KOTLIAREVSKI , I.L., Khim.Prom.St., 7,1980,p.398
12. TERPUGOVA, M.P.,AMOSOV, Yu.I. și KOTLIAREVSKI , I.L., Brevet URSS ,924032 , 1982
13. GUN, S.R. și NANDI, V.S., Indian J.Chem.,Sect.A, 15A,nr.6, 1977,p.483 ;CA 88:217564
14. PRASOD, K.M.,ATHOPPAN ,R. și SRIVASTAVA, R.D., J.Catal., 59,1979,p.460
15. GERVITS, M.,BRODSKI, M.S. și TRUSOV, L.D. Neftehimia 17,1977,p.427
16. NAKAYAMA, T. și YATSU, K., Brevet Japonia, 6259 240, 1987 ; CA 107: P153974u
17. INAMURO , JUICHI și MIZUKONI, FUJIO, Brevet Japonia, 7818 553 ; CA 88:P169830y
18. MIZUKAMI ,F.și IMAMURA, J,. Bull.Chem.Soc.Japan, 51, 1978,p.1404
19. MIZUKAMI, F.,HORIGUKHI, Y.,TAHMA, M. și IMAMURA, J., Bull.Chem.Soc.Japan ,52,1979,p.2689
20. MIZUKAMI ,F. și IMAMURA, J., Brevet Japonia,79 14 950 ,1979; CA 90 :P203773k
21. KAWATETSU, Chemical Ind. Co.Ltd., Brevet Japonia,6019 745 ,[8519 745],1985 ;CA 103 : P6057r
22. KAWATETSU ,Chemical Ind. Co.Ltd., Brevet Japonia,6001 149 ,[8501 149],1985 ; CA 103 : P6058s
23. KUDO K., TOYOSHIMO, Y.și KUBAYAMA, T. Brevet Japonia,76101964 ,1976 ; CA 86 : P72283t
24. BATYR D.G.,KISTRUGA, L.Ya. ,REIBEL, I.M. și SANDU, A.F.. Neftehimia ,24,1984,p.71
25. BATYR, D.G.,KISTRUGA,L.Ya.,REIBEL,I.M.,OZAL,L.D.,SANDU,A.F. și SPATAR,F.A., Koord.Khim., 11, 1985,p.1259
26. ANGSTADT,P. și HOWARD, P., Brevet SUA,4089907 ,1978
27. HERRERO-POLENZUELA ,V.E.,BORISENKOVA S.A. și SELENZNEV,V.A. Vestn.Mosk. Univ. Ser.2Khim. 19, 1978, p.714; CA : 90 - 137546k

28. HERRERO-POLENZUELA, V.E., Deposita Doc., 1978 VINITI 1809, p.233 ; CA 91 : 193036b
29. BORISENKOVA, S.A.,HERRERO-POLENZUELA, V.E.şi SELENZNEV , V.E., Brevet URSS , 825,480 , 1981
30. REIBEL, I.M., Zh.Fiz.Khim., 51,1977,p.2148
31. REIBEL, I.M. şi SANDU, A.F., Deposited Doc.,1977, VINITI, p.1940 ; CA 90:137544
32. BATYR, D.G.,REIBEL, I.M. şi SANDU, A.F., Izv.Akad.Nauk , Mold.SSR , Ser.Biol.Khim. Nauk, 5,1979,p.53
33. BATYR D.G., REIBEL, I.M.,ZUBAREVA, V.E. şi SANDU, A.F.,Izv.Akad.Nauk, Mold.SSR Ser.Biol.Khim.Nauk, 2,1984,p.42
34. ARTEMOV, A.V. şi SELENZNEV, V.A., Brevet URSS ,825138 ,1981
35. ARTEMOV, A.V.,VAINSHTEIN, E.V.,SELENZNEV, V.A. şi TYULEMIN,Yu.P.,Izv.Vyssh.Uchebn Zaved Khim.Tekhnol., 27,1984, p.64; CA:100-109733a
36. ARTEMOV,A.V.,SELENZNEV, V.A. şi VAINSHTEIN,E.V., Izv.Vyssh.Uchebn Zaved Khim.Tekhnol., 26, 1983, p.1298; CA : 100-102568s
37. REIBEL, I.M. şi SANDU,A.F., Neftehimia, 18 ,1978,p.647
38. *** Organicum, Ed.Ştiinţifică şi Enciclopedică Bucureşti 1982 ,p.189.

Intrat în redacţie : 19 IX 1992

cronică

AL VII-LEA SIMPOZION PENTRU ELECTROLIZA ALUMINIULUI

În perioada 28-30 septembrie 1993 a avut loc în localitatea Donovaly, în Slovacia , cel de al VII-lea Simpozion pentru electroliza aluminiului. Acesta a fost organizat de Uzina de Aluminiu din Ziar nad Hronon în colaborare cu Facultatea de Tehnologie Chimică de la Universitatea Tehnică Slovacă din Bratislava. La simpozion au participat 130 cercetători din 16 ţări.

Este un simpozion cu o lungă tradiţie (primul a avut loc în 1953), renumit prin calitatea lucrărilor care se prezintă.

Din România au participat doi cercetători care au susţinut 10% din lucrările simpozionului.

Între cercetătorii norvegieni şi cei slovaci există o foarte serioasă colaborare în privinţa cercetărilor privind electroliza aluminiului, începută cu mulţi ani în urmă de regretaţii profesori Malinovski şi Matiasovski şi continuată în prezent de prof. Fellner de la Universitatea Tehnică Slovacă şi de asemenea de dr.Danek, directorul Institutului de Chimie Anorganică al Academiei Slovace de Ştiinţă din Bratislava. Cercetătorii din cele două ţări au abordat în comun problema obţinerii unui electrolit cu un punct scăzut de topire(800-900°C), important pentru industria aluminiului, deoarece prin folosirea lui se obţin : un randament de curent superior, o scădere a consumului de cărbune, de asemenea se lungeşte viaţa celulelor de electroliză şi se facilitează folosirea electrozilor inerţi, acesta din urmă fiind un obiectiv deosebit de important pentru viitorul industriei aluminiului.

Cele trei lucrări prezentate de specialiştii din România au fost din domeniul anozilor de cărbune şi al anozilor inerţi. Astfel, s-a prezentat un mecanism original al apariţiei spumei de cărbune în electrolitul cuvelor industriale de fabricare a aluminiului, mecanism care este în bună concordanţă cu datele experimentale existente în literatura de specialitate. În urma explicării fenomenului, s-au făcut recomandări pentru evitarea lui.

De asemenea s-a prezentat modul de preparare a unor anozi inerţi pentru industria aluminiului. A stârnit interes fenomenul observat de noi privind variaţia rezistivităţii electrice a acestor mase ceramice cu densitatea de curent, fenomen, care nu a mai fost semnalat în literatura de specialitate, care se referă la proprietăţile anozilor inerţi.

Cercetătorii norvegieni au prezentat rezultatele obţinute cu privire la prepararea şi proprietăţile anozilor de cărbune, reacţiile electrolitului şi sodiului în catodul de cărbune, aplicarea în practică a unui model matematic pentru îmbunătăţirea regimului termic al cuvelor de electroliză şi, de asemenea , date recente despre solubilitatea aluminei în electrolitul topit.

Un cercetător canadian a prezentat un model matematic pentru optimizarea parametrilor operaţionali ai cuvelor de electroliză.

Inginerii de la Uzina de Aluminiu din Ziar nad Hronon s-au preocupat în mod deosebit de măsurarea poluării şi a efectelor acesteia asupra mediului înconjurător. S-a constatat că vegetaţia de pe suprafeţe întinse a fost afectată de poluarea produsă de Uzina Aluminiu care până în prezent a folosit o tehnologie veche , cu anozi Soderberg şi cuve deschise.

În prezent, specialiştii din această uzină, în colaborare cu firma Hydro Aluminium din Norvegia construiesc o hală nouă de electroliză, cu cuve de mare capacitate, care vor funcţiona cu randamente de curent superioare (93-94%) şi un consum mic de energie electrică (13 kwh/kgAl).

Această uzină, care va fi pusă în funcţiune în următoarele luni, va folosi o tehnologie curată, nepoluantă.

Simpozionul a prilejuit un schimb util de idei între specialiştii din domeniul cercetării şi producerii aluminiului.

IOAN GALASIU
RODICA GALASIU

CECILIA SAVII
TĂNASE P.TĂVALĂ
CORINA AUMÜLLER
GEORGE GUSTAV SAVII

Sinteza unor pigmenți anorganici termorezistenți pe bază de cobalt

II. Evaluarea parametrilor cinetici pe baza datelor termogravimetrice

C.Z.: 667. 622. 2

Cynetic study of the reactions occuring during the thermal treatment of the compositions from the oxidic system $CoO.Al_2O_3.Cr_2O_3$ is based on the cvasiisothermic thermogravimetric data. Three mathematical methods for determination of reaction speed , controlled by diffusion, have been used.
The results of the study permits the identification, with sufficient precision, of the temperature limits which marked the beginning and the end of the thermoponderals effects, the evaluation of speeds in the different reaction stages and also activation energies estimations specific to the occuring processes.

Studiul termic al reacțiilor de formare a pigmenților albaștri și verzi în sistemul $CoO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ s-a realizat în condițiile menționate în partea I a lucrării [1]. Pentru lucrarea de față important de menționat este faptul că s-a lucrat în condiții neizoterme.

Wendlandt [2] afirmă că studiul cinetic al reacțiilor în stare solidă, prin metoda termogravimetrică, se poate face atât în regim izoterm, cât și neizoterm. În ambele cazuri, aplicând ecuațiile adecvate mecanismului de reacție, ținând cont de procesul limitativ de viteză, reprezentările grafice ale logaritmului constantelor de viteză, funcție de inversul temperaturii, vor fi linii drepte și paralele.

În cazul sistemului oxidic $CoO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ studiul condițiilor de formare a fazelor binare contribuie la elucidarea mecanismului de formare a compusului ternar.

Sistemul $CoO-Al_2O_3$ este reprezentativ în domeniul culorilor albastre pe bază de cobalt.

Aukrust și Muan [3], utilizând tehnica termogravimetrică, au determinat valoarea energiei libere standard - ΔG^0_{III} - de formare a fazei spinelice, prin reacția cobaltului cu trioxidul de aluminiu, în intervalul de temperatură 1000-1350°C.

Reacțiile elementare considerate sunt :

$$Co + 1/2\ O_2 + Al_2O_3 \rightarrow CoO \cdot Al_2O_3 \qquad (I)$$

$$Co + 1/2\ O_2 \rightarrow CoO \qquad (II)$$

Din ecuația (I) și (II) rezultă :

$$CoO + Al_2O_3 \rightarrow CoO \cdot Al_2O_3 \ ; \qquad (III)$$

iar energia liberă standard se calculează cu relația :

$$DG^0_{III} = DG^0_I - DG^0_{II} = 2{,}3 \cdot RT \cdot \lg(P_{O'_2}/P_{O''_2})^{1/2}$$

Dr.ing. CECILIA SAVII, dr.ing.TĂNASE P. TĂVALĂ, ing.CORINA AUMÜLLER, Academia Română - Filiala Timișoara. Laboratorul de Chimie Anorganică.
Prof.dr.ing. GEORGE GUSTAV SAVII - Universitatea Tehnică - Timișoara. Facultatea de Mecanică

Rezultatele obținute sunt -6,9 + 0,4 kcal la 1000°C și respectiv -6,3 + 0,4 kcal la 1350°C.

Valoarea obținută în acest mod pentru temperatura de 1000°C este mai negativă decât cea găsită de Schmalzried, -4,9 kcal [4].

Din cele prezentate rezultă că, din punct de vedere termodinamic, reacția de formare a spinelului - $CoAl_2O_4$ - este posibilă.

Aceiași autori [3] au determinat energia liberă standard de formare a fazei spinelice $CoO \cdot Cr_2O_3$, cu exces de Cr_2O_3, pentru același interval de temperatură 1000 - 1350°C.

La 1000°C energia liberă standard DG'^{0}_{III} a fazei spinelice, nu a putut fi calculată. Viteza de reacție mică, la această temperatură, nu permite atingerea echilibrului.

În 1350°C energia liberă standard determinată este de -11,2 +0,6 kcal.

Partea experimentală

Studiul cinetic al reacțiilor în stare solidă este dificil din cauza complexității fenomenelor și a numeroaselor variabile, ce intervin în descrierea matematică a proceselor. Din acest motiv și metodele matematice propuse sunt numeroase [5-8].

Tratarea problemelor cinetice printr-un sigur model matematic are doar o valoare informativ-comparativă.

Dacă mai multe modele matematice conduc la aceleași valori, parametrii cinetici calculați pot fi admiși ca reali [9].

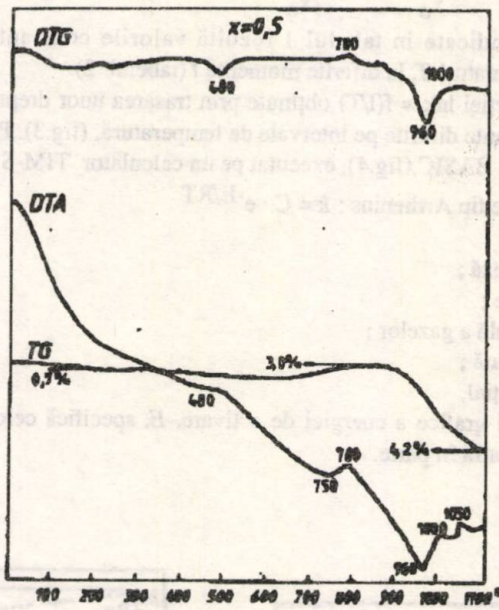


Fig.1. Derivatograma compoziției $CoO[Al_{1,5}Cr_{0,5}]O_3$

Tabelul 1

RELAȚII DE CALCUL ÎN CINETICA REACȚIILOR ÎN REGIM CVASIIZOTERM

Tipul relației	Tipul difuziei	Expresia relației cinetice în regim cvasiizoterm
Jander (1)	Superficială	$\alpha = 2.k_{j1}.t$
Jander (2)	Volumică	$\left[1 - \sqrt[3]{(1-\alpha)^2}\right] = k_{j2} \cdot$
Ginstling-Brounshtein	Volumică	$1 - \frac{2}{3}\alpha - \sqrt[3]{(1-\alpha)^2} = k_{GB} \cdot t$

În cazul compoziției studiate în prezenta lucrare, $CoO[Al_{1,5}Cr_{0,5}]O_3$(fig.1), reacțiile au loc în trepte, implicând concomitent formarea și descompunerea unor faze.

Procesele dinamice de transformare, ca expresie a unei sume de reacții cu efecte suprapuse, în cazurile reale nu au loc în regim izoterm.

Datele acestor procese pot fi ,totuși,prelucrate considerându-le ca o sumă de infinități de procese izoterme [10,11].

Constanta de viteză va putea fi calculată din relațiile stabilite în regim cvasiizoterm, pentru reacțiile de formare a compușilor în fază solidă cu viteza de reacție controlată de difuzie, (tabelul 1), în care a este gradul de transformare a reacției globale, proporțional cu scăderea în greutate înregistrată pe curba TG, în intervalul de temperatură considerat, t este timpul, iar k sunt constantele de viteză.

Principalele transformări, menite să ducă la definitivarea structurii finale a pigmentului studiat prin tehnica derivatografică, au loc în intervalul de temperatură 900 - 1200^0C.

Debutul acestora este însoțit de o scădere în greutate a probei.

Porțiunea din curba TG,(fig.1) specifică componentei $CoO[Al_{1,5}Cr_{0,5}]O_3$ în intervalul termic menționat a fost prelucrată conform modelului din figura 2.

S-a reprezentat axa timpului ca fiind durata de rotație a tamburului, marcând hârtia înregistratoare prin linii întrerupte, care să semnifice unități de timp.

La momentul t_i a rămas cantitatea de substanță corespunzătoare diferenței de greutate $x_o - x_i$, la momentul t_j - cantitatea $x_o - x_j$ etc. Gradele de transformare corespunzătoare se calculează cu :

$$\frac{x_o - x_i}{x_o} \quad ; \quad \frac{x_o - x_i}{x_o} \quad \text{etc.}$$

Prin înlocuire în relațiile indicate în tabelul 1 rezultă valorile constantelor vitezelor de reacție corespunzătoare diferitelor temperaturi T, la diferite momente t (tabelul 2).

Reprezentările grafice ale funcției lnk = f(1/T) obținute prin trasarea unor drepte de regresie prin punctele calculate sunt diferențiate prin pante diferite pe intervale de temperatură, (fig.3). Pentru prelucrarea automată s-a folosit un program în limbaj BASIC,(fig.4), executat pe un calculator TIM-S.

Luând în considerare ecuația de tip Arrhenius : $k = C \cdot e^{-E/RT}$

în care :

k este constanta de viteză ;
E - energia de activare ;
R - constanta universală a gazelor ;
T - temperatura absolută ;
C - factor preexponențial,

rezultă posibilitatea determinării grafice a energiei de activare, E, specifică celor trei mecanisme propuse, pentru fiecare interval de temperatră în parte.

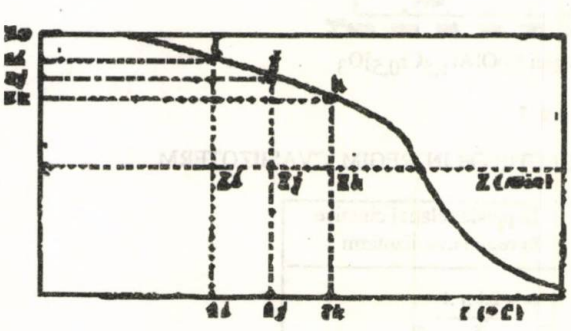


Fig.2. Variația în greutate a probei în funcție de timp respectiv, de temperatură

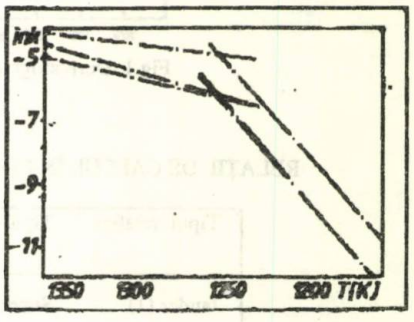


Fig.3. Graficele funcțiilor lnk(1/T)

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR DE VITEZĂ PENTRU TREI MODELE

t	T,K	a	K_{j1}	K_{j2}	K_{GB}
0	1128	0	-	-	-
5	1168	0,002	4,70.10	1,05.10	1,20.10
10	1204	0,010	5,91.10	1,32.10	1,36.10
15	1238	0,038	4,82.10	1,10.10	1,10.10
17	1253	0,054	8,69.10	2,00.10	1,99.10
20	1272	0,065	1,06.10	2,47.10	2,44.10
25	1300	0,078	1,23.10	2,87.10	2,83.10
30	1326	0.092	1,42.10	3,36.10	3,31.10
35	1353	0,108	1,69.10	4,04.10	3,95.10

```
 1 PLOT 0,0: DRAW 255,0: DRAW 0,172: DRAW -255,0: DRAW 0,-172
 5 LET m=110
10 READ t,TG,Te
20 LET alfa=TG/m
30 LET KJ1=alfa*alfa/2/t
40 LET KJ2=(1-(1-alfa)^(1/3))^2/t
50 LET KGB=(1-2/3*alfa-(1-alfa)^(2/3))/t
60 LET upT=1/Te: LET xg=(upT-.739E-3)*2E6
63 LET yg=(LN KJ1+12)*20: PLOT xg,yg
64 LET yg=(LN KJ2+12)*20: PLOT xg,yg
65 LET yg=(LN KGB+12)*20: PLOT xg,yg
66 GOTO 10
70 PRINT t*1000,upT,LN KJ1,LN KJ2,LN KGB
75 PRINT
80 GOTO 10
100 DATA 5,2,1168,10,10,1204,15,35,1238,17,50,1253,20,60,
,1272,25,72,1300,30,85,1326,35,100,1353
200 INPUT x1,y1,x2,y2
205 LET x1=x1*1E-6: LET x2=x2*1E-6
210 LET amio=(y2-y1)/(x2-x1): LET b=y1-x1*amio
230 PRINT amio,bmio
240 GOTO 200
```

Fig.4. Program pentru calcule cinetice

Pentru intervalul termic 895-973^{0}C energiile de activare au valorile :
E_{j1} = 193 kcal/mol; Ej_2 = 200 kcal/mol și E_{GB} = 204 kcal/mol.

În intervalul de temperatură 973 - 1000^{0}C valorile energiilor de activare sunt :
E_{j1} = 22 kcal/mol; E_{j2} = 50 kcal/mol și E_{GB} = 38 kcal/mol.

Concluzii

În baza datelor prezentate se apreciază posibilitatea delimitării, cu o mai mare exactitate, a momentului începerii unui anumit tip dominant de reacție fizico-chimică, decurgând după un mecanism cinetic specific, într-un anumit interval de temperatură, energie de activare constantă.

Temperatura de 973^{0}C,la care are loc schimbarea pantei dreptelor lnk(l/T), pentru cele trei modele de studiu cinetic aplicate,reprezintă trecerea la cristalizarea fazei spinelice, caracterizată de o energie de activare mult mai mică, de ordinul 50 kcal/mol, față de cea necesară etapei precedente, de ordinul 200kcal/mol.

Studiul cinetic efectuat pe baza datelor termogravimetrice dă posibilitatea identificării mai exacte a fenomenelor complexe, care se petrec în sistemul oxidic ternar, prin precizarea limitelor de temperaturi ale efectelor termoponderale, prin evaluarea vitezelor de reacție în diferite etape și prin estimarea energiei de activare specifică proceselor ce au loc.

Bibliografie

1. SAVII,C., TAVALA,T.P., POPAILA,C. și EREMIE,L., Lucrare prezentată la Simpozionul CERO, Cluj, sept.1990
2. WENDLAND,W.Wm., Thermal Methods of Analysis, Interscience Publisher, J.Willey Sons, New York, 1966, p.228
3. AUKRUST,E. și MUAN,A.,J.Amer.Ceram.Soc., **46**, nr.7, 1963, p.358
4. SCHMALZRIED,H., Z.Phys.Chem.,Frankfurt, **25**, 1960, p.178
5. GHINSTLING,A.M. și BROUNSHTEIN,B.I., J.Appl.Chemie, USSR, 23, 1950, p. 1327
6. GIESS,E., J.Amer.Cer.Soc.,1965, p.374
7.JANDER,W., Z.Anorg.Allgem.Chem., **163**, 1927, p.1
8. SOLACOLU,S., CERCHEZ,M. și SEGAL,E., Rev.Roum. de Chim., **18**, nr.2, 1973, p.203
9. BECHERESCU,D., CRISTEA,V., MARX,Fr. și WINTER,Fr., Metode fizice în chimia silicaților,1977, p.58
10. SATAVA,V. și SKVARA,F., J.Amer.Ceram Soc., **52**, 1969, p.591
11. CERCHEZ,M. și CONSTANTIN,M., Materiale de construcții, **6**, nr.2, 1976, p.97

Intrat în redacție : 29 VIII 1991

RADU RUSSU
ANA RUSSU

Utilizarea sitelor moleculare în procese catalitice

VI.Argile structurate

C.Z.:541.128/661.184.23

The paper deals with a new type of materials with molecular proprieties but different structure in principle and having larger pores in comparison with the classical zeolite molecular sieves. After settling down the scope of the pillared clays the paper describes the types of clays that can be pillared (or cross - linked), the components that can be used as pillaring agents, as well as the properties and characteristics of the sieves produced. The various indusytrial processes in which the pillared clays are efficiently applied are briefly presented at the and of the note.

Studiile referitoare la solidele microporoase, de tip argilă structurată, s-au dezvoltat rapid în ultima decadă, după apariţia primelor articole în care s-a pus în evidenţă caracterul de sită moleculară şi posibilitatea de utilizare ca adsorbanţi, suporţi şi catalizatori.

Interesul deosebit, de care se bucură această nouă clasă de corpuri solide, se datorează structurii lor speciale (şi proprietăţilor ce derivă din aceasta), constituită din pori cu dimensiuni cupinse între porii zeoliţilor clasici (sub 10 Å) şi porii adsorbanţilor şi catalizatorilor obişnuiţi (peste 30 Å) [1].

Descoperirea posibilităţilor de a prepara corpuri poroase din argile (materii prime ieftine şi accesibile) cu proprietăţi catalitice remacabile, se încadrează în cercetările intense de ameliorare continuă a performanţelor proceselor catalitice existente şi de elaborare a unor procese noi, pe catalizatori noi.

Modul cum s-a ajuns la elaborarea catalizatorilor din argile structurate, este un exemplu tipic de împletire a cercetării aplicative, dictată de factori economici imediaţi, cu cercetări fundamentale din domenii conexe, demostrându-se că elaborarea proceselor industriale de anvergură depinde de un ansamblu complex de interdependenţe.

Astfel, istoria acestor materiale microporoase începe în anii '50,când Barrer, cel care a descoperit importantul domeniu al sitelor moleculare, prepară argile cu porozitate permanentă utilizând pentru structurarea acestora policationi organici[2]. În acelaşi timp McEvan, care efectuează cercetări în domeniul chimiei solului, descoperă că stabilitatea unor argile la temperaturi ridicate depinde de impurificarea lor cu alte substanţe.

Prima utilizare a argilelor în cataliză datează din 1865, când Von Liebeg descrie proprietăţile "Argilei de China" utilizată în reacţia dintre oxigen şi hidrogen pentru obţinerea apei la temperatură şi presiune la care cei doi componenţi sunt nereactivi.

Ulterior, argilele s-au utilizat într-un număr mare de procede ca de exemplu izomerizarea pinenei sau polimerizarea pentenei şi hexenei. Totuşi, aceste utilizări au avut un caracter limitat faţă de cea mai importantă aplicare, începând cu anii 1930, când argilele au constituit primii catalizatori pentru procesul de cracare catalitică a ţiţeiului în scopul creşterii cantităţii de benzină obţinută. Procesul a devenit economic când Houdry a rezolvat problema regenerării catalizatorilor prin activarea argilei cu acid înainte de utilizare. Prepararea catalizatorilor pe bază de gel de silice-alumină a redus utilizarea argilelor, iar ambele clase de catalizatori au fost înlocuite cu zeoliţi sintetici, având aciditate şi porozitate controlată şi în plus , rezistenţă la tratamentul de regenerare în condiţii hidrotermale.

Dr.chim. RADU RUSSU, ing.ANA RUSSU - Institutul de Cercetări pentru Rafinării şi Instalaţii Petrochimice - S.A.Ploieşti.

Până la apariția argilelor structurate, utilizarea argilelor ca atare în domeniul catalizatorilor a fost limitată la unele reacții de izomerizare sau polimerizare. Sub denumirea de "pământ activ", sunt folosite ca adsorbent la îndepărtarea impurităților sau a compușilor nesaturați, în procesele de purificare a unor fluxuri de hidrocarburi. Argilele obișnuite sunt deseori introduse în compoziția catalizatorilor datorită proprietăților lor fizice și morfologice, în scopul ameliorării rezistenței mecanice și porozității, având în vedere disponibilitatea nelimitată și prețul de cost redus.

Problema instabilității structurii argilelor la temperaturi de peste 200^0C s-a rezolvat prin intercalarea între straturi a unor cationi cu dimensiuni mari, care au rol de "stâlpi" ("pillar") ai structurii, permițând ca aceasta să rămână 'deschisă".

Argile structurabile

Argilele structurabile sunt acelea în a căror structură alternează straturi de octaedri și tetraedri având în centru ioni de siliciu sau aluminiu. Așezarea alternativă a straturilor de tetraedri și octaedri este asociată tipului de argilă 1/1; în cazul în care un strat de octaedri este intercalat între două straturi de tetraedri sistemul este 2/1.

Straturile tetraedrice de SiO_4 polimerizat și octaedrii de Al sunt asociați cu oxigen și hidroxili și constituie blocurile de construcție ale multor argile naturale. Principalii cationi ai structurii sunt Si și Al, dar pot avea loc numeroase substituții izomorfice, principala limitare datorându-se razelor ionice specifice (Si^{4+} poate fi ușor înlocuit de Al^{3+} și Al^{3+} de Mg^{2+} sau Li^{+}). Se produce astfel o alternare a neutralității sistemului și inducerea unei sarcini pozitive în strat , care poate fi compensată de cationii hidratați din spațiul dintre straturi. Cationii aceștia sunt ușor schimbabili, iar cantitatea lor se exprimă prin capacitatea de schimb a argilei (CEC - miliechivalenți pe 100 g argilă). Valoarea CEC este un ghid calitativ și cantitativ al tendinței de intercalare a mineralului și este tipică pentru fiecare familie de argile.

Se consideră reprezentativă, din acest punct de vedere, argila denumită smectit cu formula generală :

$$(Si_8)^{IV}\,(Al_4)^{VI}\,O_{20}OH_4$$

Prin IV și respectiv VI se evidențiază faptul că ionii de Si și respectiv Al sunt coordinați cu simetrie 4 și 6. Alte argile disponibile sunt : montmorillonit, bentonită, beidellit și hectorit.

Recent s-au lansat cercetări de preparare a noilor zeoliți pe alte tipuri de minerale ca : rectorit, fosfat de zirconiu, mică tetrasilicică[3]. Rectoritul are avantajul comparativ cu mica și argilele smectitice că prezintă straturi alternative - unele care se pot expanda și altele neexpandabile. După intercalare, se obține o structură cu stabilitate mai mare în condiții de reacție hidrotermală , cu regenerare la temperatură ridicată.

Recent s-a raportat structurarea hectoritului cu silicat obținut pe cale sintetică [4,5].

Agenți de structurare

Polimerii metalici anorganici utilizați la prepararea argilelor structurate (pillared clays) pot fi asimilați cu complecși bazici de aluminiu, zirconiu, titan etc., care se formează prin hidroliza sărurilor. Deși există unele dezacorduri în privința speciilor prezente în soluțiile de complex metalic hidrolizat, se crede în general că acestea conțin complecși cationici puternic încărcați.

În reacția argilei smectitice cu complecși metalici de hidroxizi cationici polimeri se formează o structură microporoasă prin introducerea discretă și noncontinuă a particulelor de oxid metalic, ce formează "stâlpii", care susțin straturile de argilă după îndepărtarea apei.

Într-o serie de lucrări s-au efectuat studii privind speciile apoase ale complecșilor de hidroxialuminiu, care au urmărit elucidarea mecanismului organizării în timp (maturare) a oxidului hidratat de aluminiu [6-8].

Ionii de hidroxialuminiu tind să policondenseze în cicluri cu șase unități structurale sau multipli ale acestora. $[Al_6(OH)_{12}]^{6+}$ constituie ciclul hexagonal, care prin policondensare formează polimeri cu formula $[Al_{10}(OH)_{22}]^{8+}$ (cu două inele), sau $[Al_{13}(OH)_{30}]^{9+}$ (cu trei inele).

Pe măsură ce sarcina pozitivă a ionului polimer crește, policondensarea ulterioară încetează, datorită repulsiei electrice. Când se formează o cantitate suficientă de ioni hidroxilici pentru a se produce descărcarea ionilor polimeri, aceștia se unesc și formează $Al(OH)_3$ cristalin.

În ceea ce privește polimerul de aluminiu utilizat ca agent de structurare, în prezent este unanim acceptat, că specia majoră este polimerul Al_{13}, numit cation Johannson, elucidat și de ¬ahav, având formula :

$$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+} \quad [9]$$

Obținerea unui agent de strucurare stabil este posibilă și prin creșterea greutății moleculare fie prin autopolimerizare sau prin adiție la Al_{13} de specii mai mici, ca Al_2 sau Al_6.

Pot avea loc următoarele reacții :

$$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+} + 2NH_3 \rightarrow [Al_{13}O_4(OH)_{26}(H_2O)_{10}]_{5+} + 2NH+$$

$$2[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{10}]^{5+} \rightarrow [Al_{26}O_8(OH)_{52}(H_2O)_{20}]^{10+}$$

O altă modalitate este copolimerizarea speciilor Al_{13} cu compuși sau săruri de Mg, Si,B, Ti sau Zr rezultând polimeri mai mari și mai stabili. Cele mai multe recții s-au realizat cu silicat de sodiu în ideea de a se forma agent de tip silice-alumină cu aciditatea transferată către interstrat ; de asemeni cu săruri de magneziu, acestea fiind capabile de formare a hidroxizilor micști cu aluminiu.

Cele mai multe cercetări au fost totuși concentrate pe obținerea polimerilor Al_{13}, datorită faptului că prepararea sa este reproductibilă, urmând a se elucida problema metastabilității.

În cazul complexului polihidroxialuminiu, un progres important s-a realizat prin identificarea de către Pinnavaia a pick-ului de la 6,8 ppm, caracteristic pentru Al_{13}, prin determinări de rezonanță magnetică nucleară a ^{27}Al. S-a putut astfel corela modificarea intensității pick-ului caracteristic pentru Al_{13} cu durata de maturare în diferite condiții a complexului de structurare [10].

Din punct de vedere al stbilității , este avantajoasă utilizarea agentului de structurare pe bază de zirconiu , polimer Zr_4, din soluții de $ZrOCl_2 . x H_2O$.

Prin dizolvarea sărurilor de zirconiu cristalizate ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)se formează ioni de tipul $(Zr_4(OH)_8 \cdot (H_2O)_{16}]^{8+}$,care hidrolizează rapid formând cationi cu încărcare redusă, care polimerizează ulterior. Deoarece s-a constatat că diferitele surse de $ZrOCl_2$ sau modul de pre- sau posttratare a compușilor de $ZrOCl_2 \cdot x H_2O$ conduc la produse av~nd caracteristici diferite, s-a utlilizat tratarea termică la temperatură de circa 230°C înaintea dizolvării în apă, pentru a ajunge astfel la un punct de plecare constant în formarea de polimeri.

Rămâne în continuare de explicat natura soluțiilor de polimeri de zirconiu, precum și studiul polimerilor de titan , în scopul obținerii de argile structurate cu spații mari între straturi.

Alți agenți de structurare studiați pentru obținerea de produși stabili sau cu straturi puternic expandate sunt fie "tuburi" de silicat imgolit cu diametru de 23 Å și lungime de 10^2 - 10^5 Å[11], fie geluri de alumină și silice-alumină dispersate prin agitare supersonică [12].

Argile structurate

Noul tip de material microporos utilizat ca sorbent, suport sau catalizator are o structură principial diferită de a zeoliților sau gelurilor amorfe. Rezultateleanalizelor prin difracția razelor X, a celor termice referitoare la stabilitate (ATG, ATD), cât și cele referitoare la textură ca suprafață specifică și distribuția volumului porilor după rază, au întregit imaginea formată despre natura argilelor structurate. Analize ulterioare, ca determinarea acidității suprafeței prin spectroscopie I.R., spectroscopia Mösbauer, RES, UV-vizibil, RMN, microscopia electronică de înaltă rezoluție au contribuit la cunoașterea profundă a acestor materiale.

Noile materiale sunt caracterizate din punct de vedere structural prin parametrul de reflecție d (001), determinat prin difracție de raze X.

În figura 1 se prefigurează schematic, după Waughan, structura noului material, prin reprezentări ale unei secțiuni transversale în structură, în care : a) argilă smectitică, b) argila intercalată cu polimer metalic complex, c) argilă structurată cu oxid metalic.

Distanțele d_1, d_2, d_3 se determină prin difracție de raze X(DRX).În argilă distanța d_1 dintre foițe variază între 9 și 12 Å, depinzând de gradul de hidratare; după tratare cu polimeri metalici complecși, distanța d_2 se mărește apreciabil la 16 - 24 Å și scade ușor în produsul calcinat, d_3.

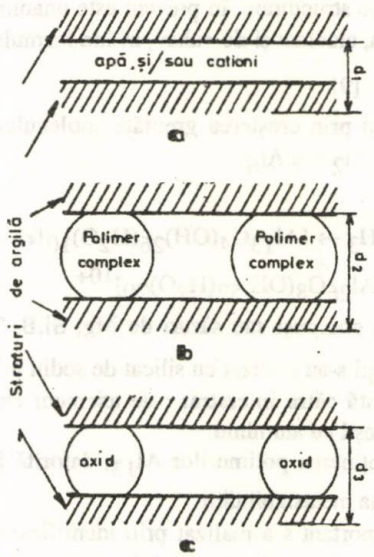


Fig.1. Reprezentarea schematică a unei secțiuni transversale în structură : *a* - argilă ; *b* - argilă intercalată cu complex polimeric ; *c* - argilă structurată cu oxid

În realitate în structura argilei straturile nu sunt uniforme și compoziția unui strat poate fi întrucâtva diferită de a stratului adiacent, conducând la unele variații ale sarcinii dintre straturi și respectiv ale cantității de agent de structurare înglobat.Cum dimensiunea polimerului este factorul care controlează valoarea *d*, heterogenitatea încărcăturii va influența numai numărul de agregate de polimeri dintre straturi, respectiv numărul de "stâlpi", nu și dimensiunea lor.Diferitele specii de polimeri conduc la obținerea de diferite argile structurate, caracterizate prin valori ale d (001) variind de la 17 la 29 Å[13] :

Polimer	*d*(001), Å
Al_{13}	17,8
Zr_4	19,0
$(Zr_4)_x$	21,5
$(TiO_2)_a$	25,0
$(TiO_2)_b$	29,0

Occelli, studiind stabilitatea unei argile de tip bentonitic structurată cu polimer de aluminiu, a pus în evidență, prin studii DRX, că valoarea d(001) scade nesemnificativ prin menținerea la temperatura de 500^0C, dar suferă modificări importante la temperatura de 700^oC,la care se manifestă o prăbușire a structurii dintre straturi [14].

Din punct de vedere textrual, argilele structurate sunt definite ca având o porozitate specifică în care 50-75 % din suprafața specifică se află localizată în pori cu diametru sub 30 Å situându-se între zeoliți și alumine. Restul porilor, mai mari de 30 Å, provin din dezagregarea plăcuțelor și împachetarea întâmplătoare a plăcuțelor cu polimer.

Proprietățile de sorbție ale argilei structurate indică o compoziție asemănătoare cu a zeolitului [13]. Izotermele de adsorbție (fig.2) pentru n-octan sunt de tipul I, caracteristic pentru zeolit, cu oarecare condensare capilară între cristale mici la temperatură scăzută.

Un studiu interesant prezintă variația caracteristicilor texturale ale unei argile structurate cu Al, funcție de temperatura de activare. Astfel, suprafața specifică și volumul microporilor se reduc gradat în domeniul de temperatură 540-705^0C, iar la 760^0C scăderea este bruscă, evidențiind distrugerea structurii intercalate. Paralel se produce și o deplasare a distribuției volumului microporilor spre raze mai mari, respectiv creșterea valorii razei medii (tabelul 1).

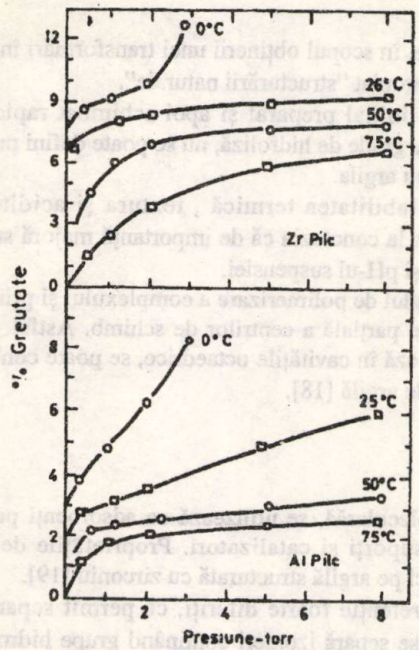


Fig.2. Izoterme de adsorbție a octanului, caracteristice pentru argilă structurală cu Al și Zr

Tabelul 1

VARIAȚIA TEXTURII ARGILEI STRUCTURATE FUNCȚIE DE TEMPERATURA DE ACTIVARE

Caracteristici	Temperatură, ^0C			
	540	650	705	760
Suprafața specifică, m2/g	243,8	187,9	155,2	65,2
Volum pori, cm3/g	0,16	0,14	0,12	0,06
Raza medie, Å	13,5	15,3	16,1	19,8

În ceea ce privește aciditatea, prin studii de spectroscopie I.R., care utilizează tehnica cu adsorbție de piridină, s-a pus în evidență că suprafața argilei structurate conține ambele tipuri de centri acizi, Brönsted și Lewis. Pentru un catalizator de argilă structurată cu ăl s-a identificat spectrul din regiunea de vibrație a OH atribuit prezenței a două tipuri de hidroxili : la 3650 cm^{-1}, datorat OH-ului din rețea și la 3700 cm^{-1} asociat cu oligomerul de hidroxialuminiu utilizat ca agent de structurare. S-a calculat un raport de centri Lewis/Brönsted de 4, rezultând o distribuție a centrilor acizi comparabilă cu a catalizatorilor de cracare cu 13 % Al_2O_3, având raport de 6 și diferențiată față de zeolitul HY cu raport 0,5 [15].

În [16] se face o corelare a proprietăților unor argile structurate cu diferiți agenți cu proprietățile catalitice. S-a găsit că stabilitatea la tratarea hidrotermală este mai mare la un catalizator cu Al, Zr cu o cantitate mai mare de centri acizi puternici.

Metode de preparare

Modul de preparare a argilelor structurate se poate clasifica în două grupe [17] :

1. Formarea "in situ", în care agentul de structurare în formă cationică este introdus direct în straturile de argilă. Prin adăugare de apă sau soluții bazice sau acide se produce transformarea în compuși oligomerici, care se descompun ușor după calcinare. Metoda este utilizată în special când se lucrează cu compuși organometalici.

În cazul în care condițiile experimentale sunt precis controlate, în scopul obținerii unei transformări încete și progresive a complexului schimbat, acest tip de sinteză este apropiat "structurării naturale".

2. Formarea "ex situ", în care complexul oligomeric este inițial preparat și apoi schimbat rapid cu suspensie de argilă. Deși soluțiile de polimer se găsesc în diferite grade de hidroliză, nu se poate defini precis dacă reacția de polimerizare se termină după schimbul cationic cu argila.

¨n studiu sistematic al parametrilor care influențează stabilitatea termică , textura și aciditatea catalizatorilor pe bază de argilă structurată cu zirconiu a condus la concluzia că de importanță majoră sunt : raportul agent de structurare/argilă, temperatura, durata reacției și pH-ul suspensiei.

Distribuția agentului de structurare poate fi controlată prin gradul de polimerizare a complexului și printr-o ajustare precisă a densității de sarcină a argilei printr-o blocare parțială a centrilor de schimb. Astfel, prin introducerea litiului în structura montmorillonitului, care difuzează în cavitățile octaedrice, se poate controla densitatea "stâlpilor" și tăria interacțiunii acestora cu straturile de argilă [18].

Aplicații în cataliză

Noile materiale, având proprietăți caracteristice de ăsită moleculară, se utilizează ca adsorbenți pentru îndepărtarea apei sau separarea selectivă a izomerilor, ca suporți și catalizatori. Proprietățile de sită moleculară au fost demonstrate la separarea izomerilor aromatici pe argilă structurată cu zirconiu [19].

Din analiza unor familii de aromate s-au găsit timpi de retenție foarte diferiți, ce permit separarea izomerilor conținând grupe nitro (dinitrotoluen°. faptul că nu se separă izomeri conținând grupe hidroxi și metil sugerează că în afara factorului steric, prezintă importanță și interacțiunea specifică argilei structurate, datorită caracteristicilor acide ale suprafeței.

O primă propunere de utilizare drept catalizator a montmorillonitului structurat cu aluminiu a fost în reacția de esterificare a acidului acetic cu *n*-pentanol și a acidului propionic cu *n*-butanol, la care s-a obținut o conversie de 91 % și o selectivitate de 99% [20].

Prima aplicare industrială a catalizatorului de tip argilă structurată a fost în procesul de ameliorare a viscozității țițeiurilor din Alaska rezolvând problema vehiculării acestora la temperaturi scăzute. Noul tip de catalizator este aplicat și în alte procese de prelucrare mergând de la hidrodeparafinare, hidrotratare până la izomerizare și reformare.

Se menționează utilizări într-o serie de procese de sinteză fină organică.

O atenție deosebită s-a acordat studiului folosirii argilelor structurate în procesul de cracare catalitică, bazat pe faptul că acestea "imită" atât proprietățile de sorbție, cât și proprietățile de cracare ale zeoliților datorită naturii acide a suprafeței[14,15].

Având în vedere mecanismul de reacție în procesul de cracare catalitică prin sciziune a ionului de carbonium, reacțiile cu transfer de hidrogen vor fi favorizate de o concentrație mare de hidrocarbură la suprafața catalizatorului. Această condiție este îndeplinită de argilele structurate, având în vedere dimensiunea porilor caracteristici, ușor accesibili la *n*-parafine C_5-C_{10} și la aromate ramificate ca 1,3,5-trietilbenzen.

În prezent se continuă studiul sintezei argilelor modificate, tip site moleculare bidimensionale, având pori cu dimensiuni mari, cu stabilitate termică și hidrotermală îmbunătățită, convenabile la tratarea catalitică a materiilor prime grele [21].

Pe baza celor de mai înainte , s-au început cercetări sistematice de elaborare a unor argile structurate, plecând de la posibilitățile existente în țară. În notele următoare se vor prezenta rezultatele experimentale obținute în acest sens.

Bibliografie

1. VAUGHAN,D.E., Zeolites; Facts, Figures, Future, ed.P.A. Jacobs and R.A. von Santen, Elsevier, 1989, p.95
2. BARRER, R.M. și Mac LEOD,D.N., Trans.Faraday Soc., **51**, 1955, p.1290
3. VAUGHAN,D.E., Pillared Clays - a hystorical perspective, preprint, 1990
4. TORII,K., IWASAKI,T., OMODESA,Y. și HATEKADA, K., Intern.Chemistry Microporous Crystals, Tokyo, 26-29 iunie, 1990, p.85
5. OCCELLI,M.L., IYER,P.S. și SANDERS,J.V., Zeolites; Facts, Figures, Future, ed.P.A.Jacobs and R.A. van Santen, Elsevier, 1989, p.469

6. HSU,P.H. şi BATES,T.F., Mineral Mag., **33**, 1964, p. 749
7. HSU,P.H., Soil Soc. Amer.Proc., **30**, 1966, p.173
8. RUSSU,A. şi DIMA,M., Rev.Chim.(Bucureşti), **26**, nr.10, 1975, p.822
9. LAHAV,N. şi SHANI,U., Clays Clay Minerals, **26**, nr.2, 1978, p.107
10. DONGFAN, L,XIAN,J., LONGXIANG,T., YINGZHEN,Z., şi LUBIN,Z., Proc. 8-th Internat.Zeolitie Conference, Amsterdam, iulie 1989, p.129
11. JHONSON,I.D., WERPY,T.A. şi PINNAVAIA, T.J., J.Amer.Chem.Soc., **110**, nr.25, 1988, p. 8547
12. LUBIN,Z., YUZHI,H., şi LONGXYYIAN,T., Proc. 8-th Internat. Zeolite Conference, Amsterdam, iulie 1989, p.481
13. VAUGHAN, D.E., W.Amer., Chem.Soc.Symp.Series, 195-th Nat. Meeting, Toronto, iunie 1988
14. OCCELLI,M.L., IEC Prod.Res.Dev., **22**, nr.4, 1983, p.553
15. OCCELLI,M.L., şi LESTER,J.E., IEC Prod.Res.Dev., **24**, nr.1, 1985, p.27
16. FIGUERAS,F., Catal.Rev., **30**, nr.3, 1988, p.457
17. FARFAN-TORRES,E.M. şi GRANGE,P., Proced.Int.Symp.Chem., Microporous Crystals, Tokyo, iunie 1990, p.97
18. FARFAN-TORRES,E.M. şi GRANGE,P., J.Chem.Phys., **87**, 1990, p.1547
19. DYER,A., GALLARD,T. şi ROBERTS,C.W., Proc. 8-th Internat. Zeolite Conference, Amsterdam, iulie 1989, p.389
20. SHABRIA,J. şi LAHARI,N., Brevet, S.U.A. 4.216.188, 1980
21. GEMBICKI,S.A., ANTOS,G.J., RABO,J.A. şi SCHOONOVER,M.W., Simpozion UOP, Ploieşti, octombrie 1990

Intrat în redacţie : 14 I 1992

Institutul de Chimie Fizică al Academiei Române în colaborare cu Institutul de Cercetări pentru Rafinării şi Petrochimie S.A. organizează a 19-a ediţie a colocviului naţional :

"DATE DE ECHILIBRE ÎNTRE FAZE"

ce va avea loc în ziua de 8 iunie 1994 în localul ICERP S.A. din Ploieşti , Bulevardul Republicii nr.291 A.

Cei ce doresc să participe la acest colocviu sunt rugaţi să transmită titlul lucrărilor şi adresa exactă a autorilor până la data de 9 aprilie 1994, pe adresa :

Dr.doc.D.I.Marchidan, Institutul de Chimie Fizică, Splaiul Independenţei 202, Bucureşti 77208.

Confirmarea înscrierii lucrărilor în program şi detaliile organizatorice vor fi comunicate ulterior.

EUGEN PINCOVSCHI
EUGEN ION SĂLCIANU

Cinetica procesului de reducere catalitică a dioxidului de sulf cu oxid de carbon

I. Studiul procesului în puls cromatografic

C.Z.:544. 844

This paper studies the sulphur dioxide catalytic reduction to elementary sulphur , using carbon oxide as reducing agent. The process, taking place in a microreactor coupled with a chromatograph, used as catalyst copper deposited on γ - alumina. By applying the chromatographic pulse method the influence of the temperature, CO : SO_2 molar ratio and of the carbon dioxide presence upon the process development were rendered evident.

Eliminarea dioxidului de sulf din gazele reziduale industriale este importantă atât sub aspectul protecției mediului înconjurător, cât și din punct de vedere economic, sulful reprezentând o materie primă importantă în obținerea unei game largi de produse industriale. Din multitudinea de metode de desulfurare a gazelor reziduale propuse în literatura de specialitate, reducerea catalitică a dioxidului de sulf cu oxid de carbon poate deveni o cale relativ avantajoasă întrucât conduce la obținerea directă a sulfului elementar. Oxidul de carbon se poate obține prin gazeificarea cărbunilor sau, în cazul gazelor evacuate de termocentrale, poate rezulta prin conducerea procesului de ardere a combustibililor cu deficit de aer.

Compoziția de echilibru a amestecului de reacție în condițiile reducerii dioxidului de sulf cu oxid de carbon la sulf elementar a fost examinată în [1-3]. În continuare vor fi prezentate aspectele cinetice ale procesului de reducere a dioxidului de sulf pe catalizatori de cupru depus pe γ-alumină.

Rezultate experimentale

Studiul sistemului de reacție dioxid de sulf-oxid de carbon pe catalizatori de cupru depus pe γ-alumină a fost efectuat prin metoda în puls cromatografic [4-6]. Metoda constă în introducerea reactanților sub forma unui impuls într-un microreactor montat înaintea unei coloane cromatografice și urmărirea la ieșirea din coloana cromatografică atât a cantității de reactanți și de produși de reacție formați, cât și a mărimilor de retenție ale participanților la sistemul de reacție. Particularitatea cea mai imporantă a regimului cromatografic o constituie faptul că, pe lângă efectele cinetice caracteristice sistemului, intervin și efecte cromatografice de separare a reactanților și a produșilor de reacție. Efectele cromatografice fac ca desfășurarea reacțiilor în regim cromatografic să se deosebească de cea în regim dinamic și de aceea trebuie luate în considerație la analiza datelor obținute [4-6]. S-a stabilit că metoda în puls cromatografic permite determinarea separată a constantelor cinetice pentru procesele de adsorbție-desorbție și pentru reacția chimică [7-9]. Adoptarea acestei metode de caracterizare a cineticii reducerii catalitice a dioxidului de sulf cu oxid de carbon s-a făcut datorită modalității relativ simple de obținere a informațiilor privind eficiența catalitică a catalizatorului.

Prof.dr.ing. EUGEN PINCOVSCHI, dr.ing. EUGEN ION SĂLCIANU, Universitatea - Politehnica. București. Facultatea de Chimie Industrială

Instalația de laborator pentru studiul sistemului de reacție dioxid de sulf-oxid de carbon în puls cromatografic este prezentată în figura 1. Amestecurile de reactanți - dioxid de sulf-oxid de carbon - se introduc cu ajutorul unei seringi gaz-cromatografice. Pentru studiu s-au utilizat doi catalizatori, unul preparat prin impregnare pe un suport de γ-alumină obținut la Întreprinderea "Vega"-Ploiești, iar celălalt preparat integral în laborator. Caracteristicile suporturilor și ale catalizatorilor sunt prezentate în tabelul 1. Prepararea și caracterizarea suporturilor de γ-alumină, impregnarea suporturilor, reducerea și caracterizarea catalizatorilor s-au realizat conform [3].

Reacțiile chimice, ce pot descrie sistemul de reducere dioxid de sulf-oxid de carbon, în absența apei, sunt :

$$SO_2 + 2CO \rightleftharpoons \frac{1}{n}S_n + 2CO_2$$

$$\frac{i}{n}S_n \rightleftharpoons S_i$$

$$CO + \frac{1}{i}S_i \rightleftharpoons COS$$

în care *n* reprezintă numărul mediu de atomi de sulf în moleculă,

S_i- specia moleculară a sulfului în fază de vapori.

Tabelul 1

PROPRIETĂȚILE SUPORTURILOR DE γ - ALUMINĂ ȘI ALE CATALIZATORILOR UTILIZAȚI

Suport γ-Al_2O_3 / Catalizator / Caracteristica	Laborator	Întreprinderea "Vega" *
Suprafață specifică (BET)	250m^2/g	minim 300m^2/g
Volum total de pori	0,60m^3/g	0,45-0,75m^3/g
Rezistență mecanică	1,75kgf/m2	4kgf/m^2
Impurități: - Na_2O	maxim 0,013 %	maxim 1.5%
- Fe_2O_3	maxim 0,0365%	maxim 0,1%
Capacitatea de sorbție (la umiditate relativă 60%)	16%	minim 19%
Conținut în cupru, %	7,56	7,60
Densitate reală, g/cm^3	2,615	2,6508
Densitate aparentă, g/cm^3	0,8683	0,8844
Suprafață specifică**, m^2/g	127,8	181,6

* conform buletinului de analiză ;

** determinată conform metodei cu benzen,[10,11]

Tabelul 2

CONDIȚII DE LUCRU PENTRU ANALIZA GAZ-CROMATOGRAFICĂ A SISTEMULUI DE REACȚIE SO_2 - CO

Caracteristica	Coloana A	Coloana B
Umplutură	Porapak Q	Site molec. 5A
Gaze analizate	CO_2, COS, SO_2	H_2,CO,N_2
Dimensiunea umpluturii	80-10 mesh	80 - 100mesh
Gaz purtător	argon	argon
Temperatura coloane	100°C	100°C
Temperatura catarometru	130°C	130°C
Intensitate curent	70 mA	70 mA

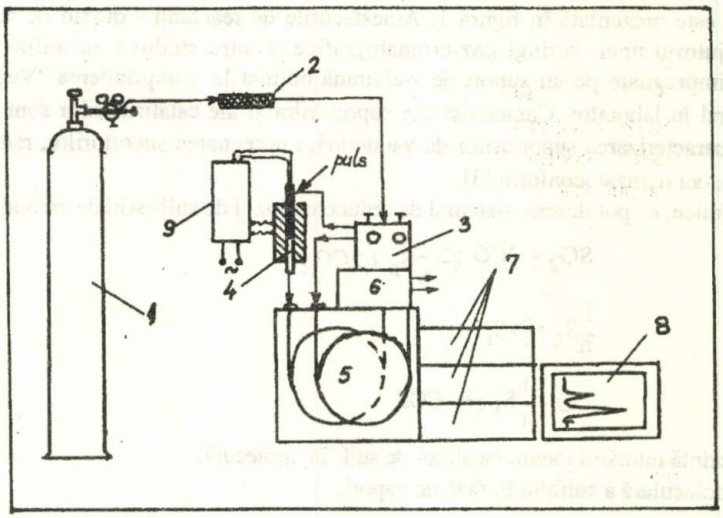


Fig.1.Instalația de laborator pentru studiul sistemului de reacție CO-SO_2 în puls cromatografic : *1* - butelie gaz-purtător; *2* - coloană de purificare; 3 - bloc de reglare debite; *4* - microreactor; *5* - incintă termostată; *6* - detector termoconductometric; *7* - blocuri comandă-reglare; *8* - înregistrator; *9* - bloc de termostatare microreactor

Sistemul de reacție a fost analizat cantitativ prin metoda gaz-cromatografică utilizând un gaz-cromatograf Pye-Unicam, model 104,cu detector de termoconductibilitate și sistem dual de coloane. Condițiile de lucru pentru analiza gaz-cromatografică sunt prezentate în tabelul 2.Deoarece nu s-a dispus de amestecuri etalon de gaze, pentru determinarea factorilor de corecție necesari prelucrării cromatogramelor s-a procedat la etalonarea răspunsurilor cromatografului pentru diferite volume de gaze individuale și la determinarea răspunsurilor cromatografului pentru diferite amestecuri de gaze. Oxidul de carbon, dioxidul de carbon și dioxidul de sulf s-au preluat din butelii, iar pentru oxisulfura de carbon s-a procedat la prepararea acestui compus din soluție saturată de sulfocianură de potasiu(sau amoniu) și soluție de acid sulfuric 67%, conform[12]. De menționat că în toate încercările și determinările, pe tot domeniul de temperaturi și rapoarte între reactanți, la analiza sistemului de reacție nu a apărut picul caracteristic disulfurii de carbon. Cantitatea optimă de catalizator, în condițiile microreactorului folosit, s-a stabilit a fi de 0,15 g(granulație -0,6+0,5 mm). Cantități mai mari de catalizator îngreunează separarea gaz-cromatografică a amestecului de reacție, stratul de catalizator acționând parțial ca o coloană cromatografică de separare. Ca mod de prelucrare a cromatogramelor obținute, pentru fiecare obiectiv al studiului, s-au raportat picurile obținute în timpul determinărilor la cele rezultate pentru etalonare.

Influența temperaturii

S-a lucrat în domeniul de temperaturi 300-525^{0}C, la un debit de gaz purtător de 46 ml/min. Din datele obținute prin prelucrarea cromatogramelor s-au calculat gradele de transformare pentru oxidul de carbon și dioxidul de sulf și gradul de formare pentru oxisulfura de carbon și dioxidul de carbon.

Rezultatele experimentale pentru variația gradului de transformare al dioxidului de sulf și cel al oxidului de carbon și a gradului de formare a oxisulfurii de carbon, la un raport molar CO :SO_2 =2 sunt prezentate în tabelul 3 și figurile 2 și 3. Din analiza rezultatelor experimentale se desprind următoarele :

- gradele de transformare a oxidului de carbon și dioxidului de sulf cresc odată cu creșterea temperaturii ;
- gradul de transformare al oxidului de carbon este mai mare decât cea a dioxidului de sulf. Această constatare arată că oxidul de carbon se consumă atât în reacția de dioxidul de sulf, cât și în reacția cu sulful elementar formând oxisulfură de carbon;
- pentru catalizatorul preparat prin impregnarea suportului industrial s-a obținut o eficiență catalitică superioară. Această comportare se poate datora atât caracteristicilor chimico-structurale ale suportului , cât și diferenței de concentrație a cuprului impregnat pe cele două suporturi.

Tabelul 3

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA GRADELOR DE TRANSFORMARE ALE CO ȘI SO_2 ȘI DE FORMARE A COS , ÎN PULS CROMATOGRAFIC, PENTRU RAPORTUL MOLAR CO : SO_2 = 2 : 1

Catalizator laborator				Catalizator "Vega"			
Temperatura °C	η_{SO_2}, %	η_{CO},%	η_{COS},%	Temperatura, °C	η_{SO_2},%	η_{CO},%	η_{COS},%
300	0	2	0	300	4,41	7,61	5,91
325	2,5	5,6	5,83	330	8,69	15,53	12,84
350	5,2	10,75	10,43	340	13,02	20,80	14,63
375	16,50	23,87	13,86	375	30,97	39,48	16,00
400	32,88	41,55	16,30	380	34,04	43,51	17,80
425	52,25	60,46	15,43	405	52,08	57,49	10,17
460	75,14	79,80	8,85	440	74,78	76,02	2,33
485	84,56	87,25	4,80	475	86,50	87,52	1,98
520	89,88	91,80	3,35	495	88,21	88,98	1,46

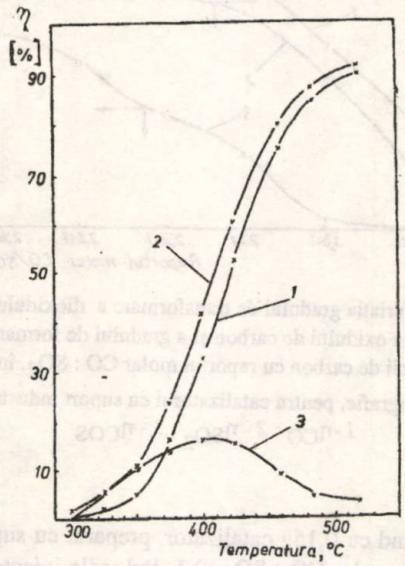


Fig.2. Variația gradului de transformare a dioxidului de sulf și a oxidului de carbon și gradul de formare a oxisulfurii de carbon cu temperatura, în puls cromatografic, pentru catalizatorul cu suport preparat în laborator : *1* - η_{SO_2}; *2* - η_{CO} ; *3* - η_{COS}

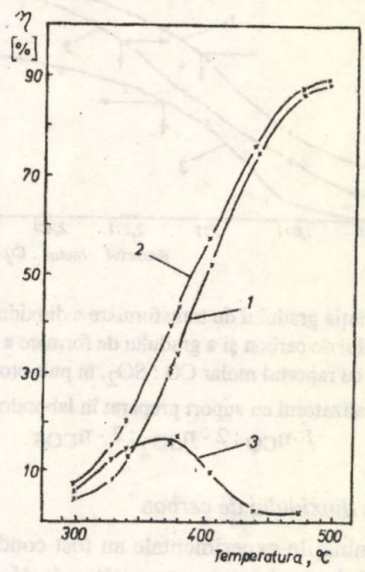


Fig.3. Variația gradului de transformare a dioxidului de sulf și a oxidului de carbon cu temperatura, în puls cromatografic, pentru catalizatorul cu suport industrial : *1* - η_{SO_2} ; *2* - η_{CO}; *3* - η_{COS}

Influența raportului molar CO : SO_2

S-a lucrat la temperatura de 400°C cu un debit de gaz purtător de 46 ml/min, utilizând 0,15g catalizator. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul 4 și figurile 4 și 5. Se constată că prin introducerea în exces a oxidului de carbon față de cantitatea stoichiometrică are loc atât o creștere a gradului de transformare al dioxidului de sulf, cât și creșterea gradului de transformare a oxisulfurii de carbon. Cu creșterea raportului molar CO : SO_2 gradul de transformare a dioxidului de sulf crește mai accentuat până la atingerea raportului stoichiometric 2 :1. Variația gradului de transformare al oxidului de carbon înregistrează o evoluție oarecum surprinzătoare, evoluție ce poate fi explicată având în vedere că volumul de carbon introdus crește de la probă la probă, în timp ce volumul de dioxid de sulf rămâne același, iar gradul de formare a oxisulfurii de carbon crește cu creșterea raportului molar CO : SO_2 atingând valori aproape duble pentru o creștere a raportului molar de 1,2 ori față de raportul stoichiometric.

Tabelul 4

VARIAȚIA GRADELOR DE TRANSFORMARE A CO ȘI SO_2 ȘI A GRADULUI DE FORMARE A COS CU RAPORTUL MOLAR CO : SO_2, ÎN PULS CROMATOGRAFIC, LA 400^0C

Raport CO:SO_2	Catalizator laborator			Catalizator "Vega"		
	η_{CO},%	η_{SO_2},%	η_{COS},%	η_{CO},%	η_{SO_2},%	η_{COS},%
1,6:1	23,25	18,52	0	31,93	25,30	0,49
1,8:1	28,50	24,10	2,9	42,81	37,79	1,48
2:1	40,75	32,65	15,22	53,31	47,70	11,22
2,2:1	46,20	41,25	19,14	54,87	50,19	19,31
2,4:1	49,50	47,75	23,30	55,02	53,65	24,75
2,6 :1	49,65	52,00	25,09	54,75	57,02	28,31

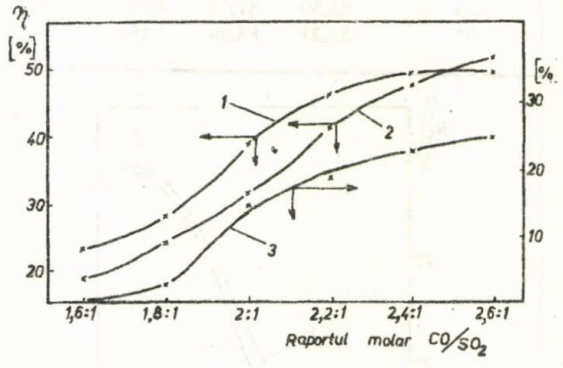


Fig.4. Variația gradului de transformare a dioxidului de sulf și a oxidului de carbon și a gradului de formare a oxisulfurii de carbon cu raportul molar CO : SO_2, în puls cromatografic, pentru catalizatorul cu suport preparat în laborator :
1 -η_{CO} ; *2* - η_{SO_2} ; *3* - η_{COS}

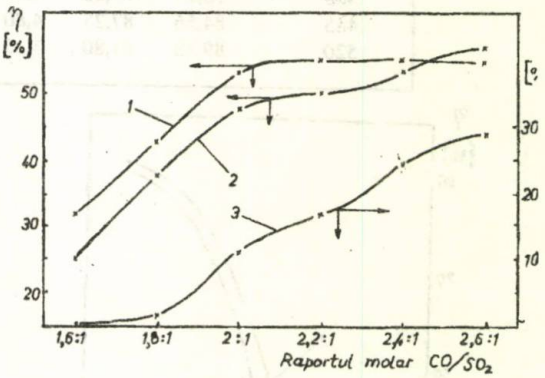


Fig.5.Variația gradului de transformare a dioxidului de sulf și a oxidului de carbon și a gradului de formare a oxisulfurii de carbon cu raportul molar CO : SO_2, în puls cromatografic, pentru catalizatorul cu suport industrial :
1 -η_{CO} ; *2* - η_{SO_2} ; *3* - η_{COS}

Influența dioxidului de carbon

Determinările experimentale au fost conduse la 400^0C, lucrând cu 0,15g catalizator, preparat cu suportul industrial, la un debit de gaz purtător de 46 ml/min, la un raport molar CO : SO_2=2:1. Pulsurile injectate au conținut 1,6 cm^3 CO+0,8 cm^3 SO_2 și între 0 și 1,6 cm^3 dioxid de carbon. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul 5 și figura 6. Se constată că prezența dioxidului de carbon în pulsurile inițiale micșorează gradul de transformare atât pentru dioxidul de sulf, cât și pentru oxidul de carbon. Întrucât gradul de transformare a dioxidului de sulf scade mai mult comparativ cu cel al oxidului de carbon, iar gradul de formare a oxisulfurii de carbon crește cu creșterea concentrației inițiale a dioxidului de carbon se poate presupune că prezența dioxidului de carbon favorizează reacția oxidului de carbon cu sulful elementar (cu formarea COS) față de reacția cu dioxidul de sulf - în condițiile experimentului.

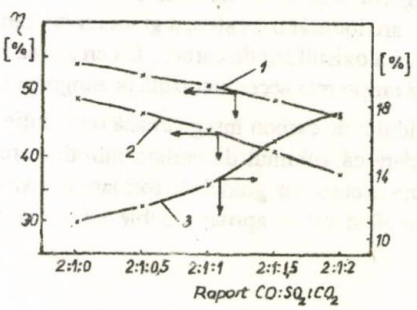


Fig.6. Variația gradului de transformare a dioxidului de sulf și a oxidului de carbon și a gradului de formare a oxisulfurii de carbon cu prezența dioxidului de carbon, în puls cromatografic, pentru catalizatorul cu ...sport industrial :
1 - η_{CO} ; *2* - η_{SO_2} ; *3* - η_{COS}

Tabelul 5

INFLUENŢA PREZENŢEI CO_2 ÎN AMESTECUL INIŢIAL ASUPRA GRADELOR DE TRANSFORMARE A CO ŞI SO_2 ŞI ASUPRA GRADULUI DE FORMARE A COS

Impulsul, cm^3 ($CO + SO_2 + CO_2$)	CO, %	SO_2, %	COS, %
1,6 + 0,8 + 0,0	54,00	48,51	11,00
1,6 + 0,8 + 0,4	52,29	46,28	11,96
1,6 + 0,8 + 0,8	50,71	43,95	13,39
1,6 + 0,8 + 1,2	48,63	40,62	16,02
1,6 + 0,8 + 1,6	46,23	37,45	17,56

Concluzii

Rezultatele experimentale prezentate pun în evidenţă performanţele catalizatorilor pe bază de cupru depus pe γ-alumină în sistemul de reacţie dioxid de sulf-oxid de carbon. Metoda în puls cromatografic utilizată permite caracterizarea eficienţei catalitice a catalizatorilor într-o instalaţie compactă, ce cuprinde atât microreactorul cât şi metoda de analiză. Pentru sistemul de reacţie dioxid de sulf-oxid de carbon, în absenţa impurităţilor, catalizatorii testaţi dovedesc o bună activitate catalitică şi selectivitate pentru domeniul de temperaturi 450-500°C.

Bibliografie

1. PINCOVSCHI,E.,SĂLCIANU,E.I. şi GEANĂ,D., Rev.Chim.(Bucureşti), **38**, nr.2, 1987, p. 113
2. PINCOVSCHI,E.,SĂLCIANU,E.I., Rev.Chim.(Bucureşti),**41**, nr.11-12, 1990, p.889
3. SĂLCIANU,E.I.,Teză de doctorat, Institutul Politehnic,Bucureşti, 1991
4. DRAWERT,F., FELGENHAUER,R. şi KUPFER, G., Angew.Chem., **72**, 1960, p.555
5. SĂNDULESCU,I. şi PÎRVULESCU,V., Rev.Chim.(Bucureşti), **30**, nr.11,1979, p.1086
6. BASSET,D.W. şi HABGOOD,H.W., J.Phys.Chem., **64**, 1960, p.769
7. GAZIEV,G.A., FILINOVSCHI,V.Iu. şi IANOVSCHI,M.I., Kinet. i Katal., **4**, 1963, p.688
8. ROGHINSCHII,S.Z. şi ROZENTALI,A.L., Dokl.Akad.Nauk SSSR, **146**,nr.1,1962, p.125
9. IANOVSCHII,M.I. şi BERMAN,A.D., -Usp.Him., **42**, nr.1, 1973, p.147
10. NIAC,G., Rev.Chim.(Bucureşti),**16**, nr.4, 1964, p.198
11. MÂNDRU,I. şi CEARCĂREANU,D.M.,Chimia coloizilor şi suprafeţelor, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1976
12. BRAUER,G.(editor), Rukovodstvo po neorganiceskomu sintezu, Tom.3, Izd.Mir,Moskva, 1985

Intrat în redacţie : 11 IX 1992

CRISTINA NAŞCU
ILEANA POP

Activatori utilizaţi în procesul de metalizare chimică a dielectricilor

II.Studiul stabilităţii preparatelor de activator combinat pe bază de compuşi de Sn-Pd

C.Z.:66.022.372

This paper data concerning the Sn-Pd - based combined activator stability-activator prepared by Clj-Napoca Chemistry - in comparison with the Noviganth Activator AK I, prepared by Schering - Germany. To this end, the Sn (II), Pd and HCl 37% concentrations were determined, following up their variation in time.
The influence of various stabilizers upon the activation preparation behaviour was studied as well.

Datorită stabilităţii limitate a soluţiilor de sensibilizare (conţinând aproape în exclusivitate clorură stanoasă) şi activare (pe bază de clorură de paladiu), precum şi pentru reducerea fazelor procesului de metalizare chimică a diferitelor suporturi, se utilizează tot mai mult aşa-numitul "activator combinat", ce conţine compuşi de Sn-Pd.

Primul activator combinat a fost propus în 1961 de Shipley [1]. Natura activatorului a fost mult disputată în literatura de specialitate [2-6]. Unii autori pledează pentru existenţa în soluţie a diferitelor combinaţii complexe de Sn(II) şi Pd(II) [2,7-9]. Alţi autori, susţin că are loc formarea unei soluţii coloidale de paladiu, ce se stabilizează prin acidul stanic şi oxiclorura de Sn(IV) [1,10,11]. Petrow şi colaboratorii [12] optează atât pentru teoria formării complecşilor în activatorul combinat, cât şi pentru existenţa unei reacţii redox intermoleculare, ce are loc în faza de spălare, când pe suprafaţa dielectricului apar germeni de paladiu metalic.

Studii de microscopie electronică şi difracţie de electroni au pus în evidenţă pe suprafeţele activate atât prezenţa paladiului metalic, cât şi a produşilor de hidroliză ai staniului şi paladiului [13]. Dimensiunea medie a particulelor de paladiu determinată prin microscopie electronică este de 10^{-5} cm [10].

În literatura [13-24] se prezintă câteva compoziţii ale unor preparate de activatori combinaţi şi modul lor de utilizare.

Pentru mărirea duratei de funcţionare a preparatelor de activatori combinaţi există preocupări permanente în vederea stabilizării lor [14,25].

În această lucrare s-a făcut un studiu al stabilităţii soluţiilor de activator combinat pe bază de compuşi de Sn-Pd, preparat la Institutul de Chimie Cluj-Napoca, comparativ cu activatorul Noviganth AK-I, produs de firma Schering(Germania). Aceste preparate sunt folosite pentru metalizarea chimică a pieselor din ABS.

Activatorul combinat utilizat conţine Sn^{2+} 7,7-8 g/l, Pd 0,1-0,11 g/l, HCl 37% 300-325ml/l, precum şi agenţi complexanţi, agenţi de umectare şi de stabilizare. Acest activator se prepară prin diluţia de 10 ori a activatorului combinat concentrat. Culoarea soluţiei de activator este brun închis-negru.

Dr.chim. CRISTINA NAŞCU , dr.chim. ILEANA POP, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca

Partea experimentală

În vederea studierii stabilității soluțiilor de activator combinat s-a urmărit variația în timp a concentrației paladiului, staniului și acidului clorhidric, concomitent cu testul de metalizare chimică. Testul de metalizare chimică se efectuează în felul următor : plăcuțele de ABS sunt imersate pe rând în băile de asperizare , spălare, reducere, preactivare (la temperatură și timpi prestabiliți). Apoi se introduc în baia de activator diluat timp de 3-5 min, la temperatura de 20-22^{0}C. După spălare sunt trecute în baia de accelerare , spălare, apoi în baia de nichelare chimică, în care se mențin timp de 10 min la temperatrura indicată. În aceste condiții are loc depunerea pe piese a unui strat de nichel gri-argintiu cu o rezistență electrică maximă de 70-100 Ω/cm.

Reactivi necesari :

- acid azotic concentrat;hidroxid de sodiu 5 N ;soluție tampon (120 g NaOH + 210 g acid citric/l) ; soluție dimetilglioximă 1% în alcool etilic;soluție indicatoare albastru de timol 0,05% în alcool etilic ; oxalat de sodiu $(COONa)_2 \cdot 2H_2O$; HCl concentrat p.a.,d = 1,19 g/cm^3; amidon soluție 1%; soluție de iod 0,1 N;bucăți de marmoră ;soluție NaOH 0,1 N ;soluție indicatoare metilorange 0,1%.Reactivii utilizați au fost de puritate p.a.

Determinarea conținutului în paladiu se face gravimetric , utilizând dimetilglioxima. Se procedează astfel :

Se iau 100 ml soluție activator diluat într-un pahar Berzelius de 1 1, se adaugă 5 ml HNO_3 concentrat și se fierbe pe sită până când soluția se colorează în galben portocaliu limpede. Se răcește, se diluează cu 300 ml apă distilată și se adaugă 10 g oxalat de sodiu. După dizolvare completă se adaugă 2 ml soluție 0,05 % albastru de timol și în picături NaOH 5 N până când culoarea soluției trece din roșu în galben (*p*H=3). Se adaugă 20 ml soluție tampon citrat, se încălzește la 50°C și se adaugă 20 ml soluție dimetilglioximă 1%.Se lasă circa 1 h sub încălzire ușoară pentru depunerea precipitatului. Se filtrează prin creuzet filtrant G 4, se spală cu apă fierbinte, se usucă la 120°C și se cântărește.

Determinarea conținutului în staniu (II) se efectuează prin titrare cu iod 0,1 n în prezență de amidon 1%.

Determinarea conținutului în HCl se efectuează prin titrare cu NaOH 0,1 n în prezență de metilorange 0,1%.

Rezultate și discuții

Stabilitatea soluțiilor de activatori combinați în timp

În tabelul 1 se prezintă scăderea concentrației paladiului, staniului II și HCl în timp în soluții de activatori diluați.

Din datele prezentate se vede că scăderea concentrațiilor pentru componenții soluțiilor este comparabilă pentru cele două tipuri de activatori. Soluțiile s-au păstrat în vase închise la temperaturi între 20-22^{0}C, fără a fi introduse plăcuțele de ABS pentru metalizat. Utilizând activatorii combinați la metalizare chimică se obțin rezultate bune în condițiile în care concentrația componenților se încadrează între anumite limite : Sn^{2+} = 6-8 g/l, Pd=70-110 mg/l, HCl 37% = 225 - 325 ml/l.

În ceea ce privește stabilitatea soluțiilor de activatori combinați concentrați, aceasta este cu mult mai bună după cum se poate vedea din tabelul 2.

Influența temperaturii asupra stabilității activatorilr combinați

Temperatura joacă un rol important asupra stabilității soluțiilor de activatori combinați, cunoscându-se faptul că la temperaturi ridicate aceștia se descompun.

S-au făcut experimentări la temperaturile de 50°C și 80°C considerându-se că, dacă soluțiile de activatori sunt stabile la temperaturi atât de ridicate, cu atât mai mult vor fi stabile în condițiile de lucru obișnuite (20-22^{0}C). Datele obținute sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 1

VARIAŢIA CONCENTRAŢIILOR Pd, Sn(II) ŞI HCl ÎN SOLUŢIILE DE ACTIVATORI COMBINAŢI DILUAŢI
(proba 1-activator combinat la ICCN; proba 2 - Novigsanth Aktivator AK I Shering Germania)

Timp h,	Pd, mg/l		Sn(II), g/l		HCl 37%, ml/l	
	Proba 1	Proba2	Proba 1	Proba 2	Proba 1	Proba 2
iniţial	140	145	7,53	7,63	325	325
240	138	135	6,25	6,00	300	292
528	132	125	5,82	5,52	287	280
864	101	115	5,26	5,12	265	253
1344	93	105	4,88	4,95	220	245
1680	87	87	4,31	4,49	193	198

Tabelul 2

STABILITATEA SOLUŢIILOR DE ACTIVATORI COMBINAŢI CONCENTRAŢI
(proba 1-activator ICCN; proba 2 - Noviganth Aktivator AK I)

Proba / Pd, g/l	iniţial	Timp - zile 24	38	60	72	90	104	120
1	1,15	1,15	1,15	1,12	1,10	1,10	1,09	1,06
2	1,15	1,15	1,14	1,14	1,12	1,12	1,12	1,08

Tabelul 3

STABILITATEA ACTIVATORILOR COMBINAŢI DILUAŢI, LA DIFERITE TEMPERATURI
(proba 1 - Noviganth Aktivator AK I , 2 - activator ICCN, 3 - activator ICCN cu 0,1 g/l stabilizator)

Proba	Pd, mg/l	Temperatura, ^{o}C	Timp, h
1	135	50	0
	135	50	24
	135	50	48
	110	80	24
2	145	50	0
	145	50	24
	145	50	48
	75	80	24
3	135	50	0
	132,5	50	24
	132,5	50	48
	132,5	80	24

Interesant este faptul că în cazul activatorului Noviganth AK I, culoarea brună-neagră a acestuia trece în galben portocalie, fără separare de precipitat după menținere 24 h la 80°C, datorită distrugerii coloidului. Deși în soluția clară galben-portocalie conținutul în Pd este 110 mg/l (concentrație cu care se prepară inițial) în acest caz preparatul nu mai are proprietăți activatoare; nu se mai obțin ulterior metalizări chimice. Se poate trage concluzia că în aceste condiții tot paladiul se găsește sub formă de complex solubil, confirmându-se faptul că pentru o activare corespunzătoare este necesară prezența particulelor coloidale de paladiu.

Activatorii preparați la ICCN nu se descompun în condițiile prezentate în tabelul 3 (deși se observă o scădere a conținutului de paladiu). În următoarele 72 h după experiment se constată depunerea aproape totală a paladiului pe fundul vasului , la activatorii preparați de ICCN.

S-a constatat experimental că temperatura optimă de lucru cu activatorii combinați diluați se situează în limitele 20-22°C.

Stabilizarea soluțiilor de activatori combinați prin adăugarea diferiților stabilizatori

S-a încercat stabilizarea preparatelor de activatori combinați obținuți la ICCN, prin adăugarea diferiților stabilizatori după cum urmează : *1* - uree 5 g/l; *2* - pirocatechină 5 g/l; *3* - clorură de potasiu 10 g/l, EDTA - 5 g/l; *4* - hidrochinonă 5 g/l; *5*-acid-o-toluensulfonic 5 g/l; *6* - polietilenglicol 600 1 g/l; *7* -stabilizator tip I utilizat de ICCN 0,1 g/l.

Rezultatele obținute la determinarea Sn(II) și Pd sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

VARIAȚIA CONȚINUTULUI DE Sn (II) ȘI Pd ÎN TIMP, PENTRU DIFERITE PROBE DE ACTIVATORI COMBINAȚI ICCN CONȚINÂND URMĂTOARELE ADAOSURI : *1* - uree 5 g/l ;*2* - pirocatechină 5 g/l; 3 - clorură de potasiu 10 g/l, EDTA-5 g/l; *4* - hidrochinonă 5g/l; *5* - acid o-toluensulfonic 5g/l; *6* - polietilenglicol 600 1 g/l; *7* - stabilizator tip ICCN 0,1 g/l

	Proba	Timp,h						
		inițial	48	144	216	312	384	528
1.	Sn(II) g/l	7,8	7,7	6,75	6,38	4,92	4,51	3,29
	Pd mg/l	110	109	91	85	77	71	65
2.	Sn(II) g/l	7,8	7,75	7,12	6,38	5,85	5,29	3,83
	Pd mg/l	110	110	98	89	73	62	
3.	Sn(II) g/l	7,8	7,49	7,49	6,38	5,61	4,92	3,83
	Pd mg/l	110	105	92	87	71	64	60
4.	Sn(II) g/l	7,8	7,8	7,49	6,38	5,84	5,84	4,38
	Pd mg/l	110	108	93	87	75	60	65
5.	Sn(II) g/l	7,8	7,3	7,12	6,38	5,29	4,65	4,1
	Pd mg/l	110	107	90	82	75	72	68
6.	Sn(II) g/l	7,8	7,75	6,03	5,84	5,29	4,56	3,38
	Pd mg/l	110	110	97	85	77	68	55
7.	Sn(II) g/l	7,8	7,05	6,21	5,75	5,6	5,49	5,12
	Pd mg/l	110	100	92	88	80	75	69

După cum se poate observa adaosurile de diferiți agenți nu au un efect vizibil de stabilizare a soluțiilor de activator. Se optează pentru stabilizatorul tip I folosit la ICCN, care este indigen și se utilizează în cantități mici, prețul lui fiind mai scăzut decât al celorlalți stabilizatori.

Concluzii

În urma experimentărilor efectuate s-a pus în evidență scăderea concentrației de Sn(II), Pd și HCl în timp, ceea ce face ca activatorii combinați, atât indigeni cât și cei din import, să fie utilizabili pentru metalizarea chimică a maselor plastice de tip ABS doar o perioadă limitată de aproximativ 20 zile.

La utilizarea curentă, în flux continuu, se fac analizele componenților săptămânal și se fac completările corespunzătoare, pentru a se ajunge la concentrațiile inițiale. În acest fel s-a reușit să se mărească durata de funcționare a activatorilor la circa 4 luni.

Activatorul preparat la ICCN se comportă similar cu produsul de import.

Bibliografie

1.SHIPLEY,C.R., Brevet SUA nr.3 011 120,1961
2. RANTELL, A. și HOLTZMAN,A., Plating, **61**, 1974, p.326
3. MATJEVIC,E., Plating, **61**, nr.11, 1974, p.1051
4. RANTELL,A. și HOLTZMAN,A., Plating, **61**, nr.11, 1974, p.1052
5. COHEN,R.L. și WEST,K.W., Plating, **61**, nr.11, 1974, p.1053
6. RANDELL, A. și HOLTZMAN,A., Plating, **61**, nr.11,1974, p.1054
7. ZEBLISKY,R.J., Brevet SUA, nr.3,672,938, 1972
8. RANTELL,A. și HOLTZMAN,A., Trans.Inst.Metal Finish,51, nr.2, 1973, p.62
9. ZEBLISKY,R.J.,J.Electrochem.Soc.,**127**, nr.12, 1980, p.2652
10. HUDRIATSEV,N.T.,GOLOVCHANSKAIA,R.G., KOKAREV,G.A., KOKAREVA, Z.N. și TIHONOV,A.P., Zhur. Prikl. Khim., **49**, 1976, p.1146
11. GOLOVCHANSKAIA,R.G.,KUDRIATSEV,N.T.,KOKAREV,G.A.,KOKOREVA, Z,N., TIHONOV,A.P. și KOZLOVA, N.V., Zhur.Prikl.Khim., **49**, 1976, p.1524
12.PETROW,CH.,ENTSCEVA,M. și LIRKOV,H., Metalloberflaeche,**33**, nr.2, 1979, p.68
13. ZAYATS,A.I., SHABANOV,V.F. și PSAREVA,T.S., Zasch.Met., **12**,1976, p.211
14. AKAZAWA, I., KAMIYAMA,H. și HIROSHORU, O., Brevet Japan Kokai, nr.75 51,930, 1975; C.A.84,1976, 78385 h
15. SAKAI,N., KIJIMA, M., KANEKO, M., IWASAWA,T. și AOKI, K., Brevet Japan, nr.7617,599, 1976; C.A. 85, 1976, 125347 e
16. GULLA, M., Brevet SUA, nr.4,061,588,1977
17. GULLA,M. și COULAN,W.A., Brevet Germania, Offen.nr.2,462,584, 1977
18. ZEBLINSKY,R.J.,Brevet Germania Offen.nr.2,818,489, 1979
19. ZEBLINSKY,R.J.,Brevet Germania Offen. nr.2,742,777,1978
20. WARTUSCH,J., Brevet Germania Offen.nr.2,818,489, 1979
21. FELDSTEIN., Brevet SUA, nr.4,181,759, 1980
22.JAMESON,M.N. și KNELIK,G.A., Brevet SUA nr.4,180,480, 1979
23.POSKANZER,A.M. și GARDNER,R.M., Plat.Surf.Finish, 67, nr.4, 1980, p.38
24. JAMESON,M.N. și KLICKER,J.D., Brevet Germania Offen.nr.2,639,797, 1977
25. KREMER,R.L. și ZEBLISKY,R.J., Brevet Germania Offen.nr.2,434,638, 1975
26. KOSE,M., KISHIT,T.,YAMAMOTO,H. și NAGAI,T.,Kinzohu Hyomen Giutsu, **24**, nr.4, 1973, p.203,C.A.80, 1974, 37980 x

Intrat în redacție : 9 IX 1991

MIRCEA VLASSA
MARIA KEZDI
MARIA POJAR-FENEŞAN
CASTELIA MOLNARIU

Cataliza prin transfer interfazic solid-lichid fără adaos de solvent

C.Z.:541.128

The paper presents the results, published in the specialized literature, concerning the solid-liquid interphase transfer catalysis method, without solvent addition in the organic synthesis.

Metoda catalizei prin transfer interfazic (CTI) s-a dovedit a fi cea mai eficace metodă ori de câte ori trebuie realizată o reacţie între un substrat neelectrolitic, solvit în mediu organic şi un reactant ionic, solvit în mediu apos, transferul reactantului ionic în mediu organic, în care se află substratul realizându-se cu ajutorul catalizatorului de transfer interfazic.

Una din dezvoltările majore ale sintezei organice din ultimii ani o constituie realizarea reacţiilor în condiţii eterogene fără adaos de solvent, cu sau fără catalizator de transfer interfazic.

În ceea ce priveşte mecanismul reacţiilor în condiţii CTI solid-lichid fără adaos de solvent, se apreciază că este asemănător cu al reacţiilor în condiţii CTI solid-lichid, deoarece în decursul reacţiei este prezentă întotdeauna o fază lichidă constituită din catalizatorul obişnuit al acestui tip de reacţii, Aliquat 336(un amestec lichid de săruri de amoniu în care predomină clorura de metil-tricapril-amoniu). În aceste condiţii se admite că perechea de ioni formată din anionul reactantului şi cationul sării de amoniu este dizolvată în microfaza lichidă constituită din catalizator şi reacţia se desfăşoară la interfaţa acesteia cu substratul solid.

În cele ce urmează sunt trecute în revistă rezultatele obţinute în sinteza organică prin aplicarea metodei catalizei prin transfer interfazic solid-lichid fără adaos de solvent (CTI fără solvent).

Sinteza esterilor

Una din primele aplicaţii ale metodei CTI fără solvent, notată de Bram, Bary şi colaboratorii [1], este obţinerea esterilor acetici prin O-alchilarea acetatului de potasiu:

$$CH_3COOK + R'\text{-}X \xrightarrow[R_4N^+X^-]{\text{CTI fără solvent}} CH_3COOR' + KX$$

Performanţele acestei reacţii, sub aspectul randamentului şi al uşurinţei de purificare a produsului sunt superioare alchilării în condiţii CTI în prezenţa solvenţilor.

În reacţiile de O-alchilare în condiţii CTI în prezenţa solvenţilor , anionul benzoat este mult mai puţin reactiv decât anionul acetat[2]. Pornind de la arilcarboxilaţi de potasiu şi derivaţi halogenaţi, lucrând în condiţii CTI fără solvent se obţin esteri aromatici cu rezultate excelente[3], chiar dacă se utilizează halogenuri mai puţin reactive. Singurele eşecuri s-au înregistrat în cazul reacţiei dintre bromura de ciclohexil cu benzoatul de potasiu, pentru care s-au observat numai reacţii de eliminare şi cu tereftalatul de potasiu, când s-au obţinut randamente sub 30%. Aceiaşi autori[3], studiind alchilarea sărurilor acizilor *o*- şi *p*-hidroxibenzoici, au observat că alchilările au loc numai la gruparea carboxil.

Bram şi colaboratorii[4] au obţinut rezultate demne de semnalat şi în cazul sintezei esterilor acizilor 2-pirolcarboxilici şi piridin carboxilici(tabelul 1). Prin metodele de sinteză clasice, pornind de la acizi[5] sau cloruri acide[6-9], esterii acizilor piridin carboxilici se obţin cu randamente slabe, rezultate mai bune obţinându-se doar utilizând săruri de argint ale acizilor şi derivaţi ioduraţi[5], sau alte metode mai sofisticate.

Dr.chim. MIRCEA VLASSA, chim. CASTELIA MOLNARIU, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca. Facultatea de Chimie şi Chimie Industrială.
Chim. MARIA KEZDI, ing. MARIA POJAR-FENEŞAN, Institutul de Chimie. Cluj-Napoca.

Tabelul 1

ESTERIFICAREA ACIZILOR 2-PIROLCARBOXILICI ŞI PIRIDINCARBOXILICI ÎN CONDIŢII CTI FĂRĂ SOLVENT

Condiţii experimentale				Randament în ester, %					
Agent de alchilare	Catalizator	timp, h	temperatura, ^{0}C	CGL	izolat				
A. Esterificarea acidului 2-pirolcarboxilic									
$(C_2H_5O)_2O_2$	TCMAC	24	25	92	87				
$C_6H_5CH_2Br$	TCMAC	24	25	93	87				
n-$C_8H_{17}Br$	TCMAC	24	85	100	93				
B. Esterificarea acizilor piridincarboxilici				2-CO_2R		3-CO_2R		4-CO_2R	
				CGL	izolat	CGL	izolat	CGL	izolat
$(C_2H_5O)_2SO_2$	TBAB	24	25	51	49	24	-	24	-
C_2H_5Br	TBAB	43	25	32	-	80	82	93	87
$C_6H_5CH_2Br$	TBAB	24	25	23	-	6	-	7	-
$C_6H_5CH_2Cl$	TBAB	24	25	66	62	82	80	70	65
n-$C_8H_{17}Br$	TCMAC	24	85	100	92	81	-	79	-
n-$C16H_{33}Br$	TCMAC	40	85	96	90	75	-	77	-
n-$C_{16}H_{33}Br$	TCMAC	72	60	-	-	90	90	96	96
Br-$(CH_2)_3$-Br	TBAB	48	60	-	-	-	54	-	-
Br-$(CH_2)_{44}$-Br	TCMAC	30	60	-	50	-	-	-	-

TCMAC = clorură de tricapril-metil-amoniu
TBAB = bromură de tetrabutil-amoniu

De notat că în cazul acizilor 2-pirolcarboxilici şi piridin carboxilici sunt posibile şi reacţii de N-alchilare, acidul nicotinic şi acidul izonicotinic fiind cei mai susceptibili la astfel de reacţii , mai ales dacă se lucrează cu agenţi de alchilare reactivi.Prin alegerea judicioasă a condiţiilor experimentale se poate reduce la minimum reacţia de N-alchilare. Astfel, lucrând cu agenţi de alchilare mai puţin reactivi, de exemplu clorură de benzil în loc de bromură de benzil sau bromură de etil în loc de dietilsulfat, se obţin produşii de O-alchilare cu randament de peste 70%. Pentru agenţi de alchilare mai puţin reactivi, de exemplu halogenurile de hexa- şi octadecil, este necesară încălzirea (se recomandă temperatura de 60°C), când se obţin randamente de peste 90%.Utilizând ca agent de alchilare α,ω - dibromalcani, se obţin randamente moderate, dar superioare celor obţinute prin metode clasice[8,9].

În cazul celor trei acizi aminobenzoici izomeri, cercetările[9] au arătat că numai în cazul izomerului orto se obţin esteri cu randamente bune, în concrdanţă cu rezultatele obţinute prin metoda CTI solid-lichid, ce demonstrează o reactivitate mult mai mare a acestui izomer faţă de ceilalţi doi. Şi în acest caz pot avea loc şi reacţii de N-alchilare. Randamentul raportului produs O-alchilat/produs O- şi N-alchilat depinde de temperatura de lucru, natura catalizatorului, natura agentului alchilant(cu bromură de etil sau clorură de benzil se obţin valori mai mari ale raportului decât cu dietilsulfat sau bromură de benzil) şi stoichiometria celor doi reactanţi(excesul de carboxilat de potasiu duce la mărirea acestui raport). Având în vedere aceste fapte experimentale, se pare că pentru obţinerea esterilor acizilor aminobenzoici este mai convenabilă metoda clasică a lui Kadaba[10] folosind trifluorura de bor drept catalizator.

Rezultate interesante au fost obţinute şi în cazul esterificării acidului 2,4,6-trimetilbenzoic (mesitoic)[11]. Reacţiile s-au efectuat în prezenţa unor cantităţi stoichiometrice de acid mesitoic şi agent de alchilare, utilizând 2,5 echivalenţi de hidroxid de potasiu pulbere la mol de substrat şi Aliquat 336 drept catalizator. În general în reacţiile de acest tip se recomandă ca bază pulberea de hidroxid de potasiu. Totuşi , cu reactanţi electrofili slabi(bromura de n-hexadecil), utilizarea pulberii de carbonat de potasiu dă randamente superioare deoarece în prezenţa hidroxidului de potasiu esterul suferă o reacţie de hidroliză.

Hidroliza esterilor

Se ştie că hidroliza esterilor acidului mesitoic constituie un test clasic pentru a evalua capacitatea unui sistem bazic de a acţiona ca un nucleofil puternic faţă de o grupare esterică.

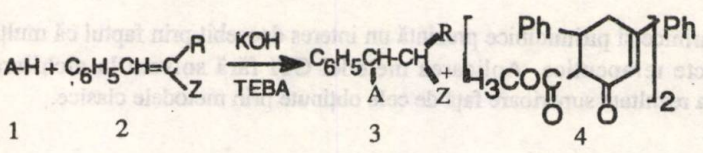
Sistemul KOH solid - Aliquat 336 s-a dovedit a fi, în condiţii CTI fără solvent, deosebit de eficace producând hidroliza esterilor acidului mesitoic cu randamente cuprinse între 70% şi 90% [11].

Cele mai bune rezultate s-au obţinut atunci când saponificarea s-a efectuat la 85°C timp de 5 h , folosind 5 echivalenţi bază la un mol substrat. Metoda are avantaje deosebite faţă de cele care necesită cantităţi stoichiometrice de eteri coroană[12], criptaţi[13], prepararea dificilă a unor reactivi cum ar fi hidroxid de potasiu anhidru[14] sau polietilenglicol grefat pe răşină polistirenică în cataliza trifazică [15].

Reacţii de adiţie

Bram şi colaboratorii[16] au aplicat metoda de reacţie Michael, reacţie ce necesită în general o cataliză bazică. Reacţia a fost studiată prin cele mai moderne metode de activare anionică, cum ar fi : CTI solid-lichid[17],utilizarea ionului fluorură ca atare sau depus pe Al_2O_3[19-21], fluorură de tetrabutilamoniu[22], fluorură de cesiu în prezenţă de $Si(OR)_4$ [23] sau terţbutoxid de potasiu depus pe aluminosilicat de calciu [21].

Realizarea acestei reacţii în condiţii CTI fără solvent a permis diminuarea substanţială a timpului de reacţie , evitarea unor reacţii secundare cum ar fi saponificarea esterilor, un mod de lucru extrem de simplu şi care duce la obţinerea unor randamente compatibile sau superioare metodelor clasice.



1 2 3 4

1a : $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$ 2a: R=H,Z=C-C_6H_5 η = 67-90%

1b : $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}OCH_3$ 2b : R=H, Z=C-CH_3

1c : fluoren 2c : R=H, Z=C-OC_2H_5

2d : R=C_6H_5,Z=CN

Reacţii de alchilare

Alchilarea cu ionul cianură, unul dintre cei mai puternici nucleofili, a fost intens studiată şi îmbunătăţită prin utilizarea de solvenţi aprotici dipolari[24,26], aplicarea condiţiilor CTI în diferite variante [27,30] sau utilizarea reactivilor depuşi pe oxid de aluminiu[31,32]. În condiţii CTI fără solvent alchilarea nu are loc nici la rece nici la încălzire, dar prin adiţia unei cantităţi mici de apă (0,4-1 moli apă la un mol KCN) reacţia decurge cu randamente excelente. Pornind de la această constatare s-a examinat şi efectul altor aditivi şi s-a observat un efect marcant asupra creşterii randamentului în cazul formamidei, etilenglicolului şi glicerinei. Efectul aditivilor s-a explicat pe baza valorilor ridicate ale parametrului de solubilitate δ(parametrul lui Hildebrand) şi a parametrului legat de energia de coeziune a aditivilor δ_θ(parametrul lui Hansen). Relaţia observată între efectele aditivilor şi valoarea parametrilor menţionaţi este compatibilă cu admiterea existenţei unei microfaze lichide în care sunt localizaţi catalizatorul şi sarea nucleofilă. Eficacitatea unui astfel de sistem va fi legată de energia interfacială a aditivilor. Rolul apei este complex şi poate avea efecte contrare. Prezenţa apei va diminua interacţiunea dintre ioni în reţeaua cristalină, fapt ce va facilita schimbul ionic cu sarea de amoniu şi solvatarea ionului cianură, dar solvatarea va diminua uşurinţa de extracţie în faza organică şi implicit nucleofilicitatea acestuia.

În ceea ce priveşte reactivitatea halogenurilor de alchil, s-a observat că aceasta scade în ordinea : R-Br> R-Cl>R-I identică cu ordinea observată în condiţii CTI solid-lichid[34], dar diferită de cea observată la alchilarea cu ion cianură în condiţii CTI solid-lichid folosind eteri coroană drept catalizator (R-Br<R-Cl) [35].

În condițiile CTI ordinea reactivității halogenurilor de alchil este rezultatul faptului că pe de o parte tăria energiilor de legătură descrește în ordinea R-Cl>R-Br>R-I, iar pe de altă parte ușurința de extracție în faza organică a ionilor de halogenură asociați catalizatorului crește în ordinea $Cl^- < Br^- < I^-$ (adică hidrofilia descrește în ordinea $Cl^- > Br^- > I^-$). De menționat de asemenea că, pentru același anion, reactivitatea relativă a halogenurilor va fi influențată și de condițiile concrete de reacție: CTI lichid-lichid sau CTI solid-lichid, natura fazei organice și a catalizatorului. În condiții CTI fără solvent, iodurile se dovedesc a fi agenți de alchilare eficace. Reactivitatea mai mare a bromurilor de alchil în raport cu cea a clorurilor corespunzătoare permite realizarea unor substituții selective ale bromului din derivați halogenați de tipul $Br(CH_2)_nCl$, obținându-se compuși de tipul $CN(CH_2)_nCl$ cu randamente bune. O asemenea selectivitate nu a fost realizată prin metodele clasice numai prin utilizarea cianurii de amoniu cuaternare într-un solvent aprotic polar [36].

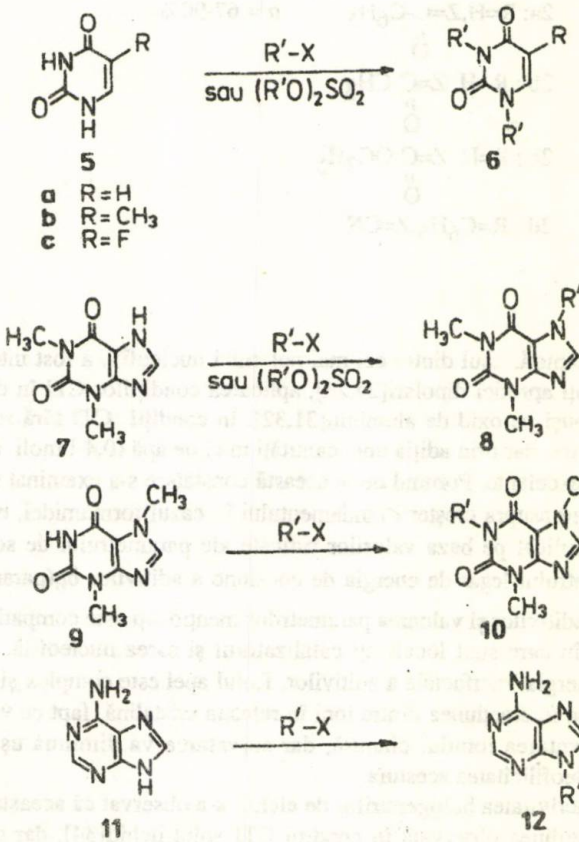
În ceea ce privește natura cationului , s-a constatat că cianura de sodiu este mai puțin reactivă decât cea de potasiu, probabil datorită faptului că energia este mai mare în cazul cianurii de sodiu, astfel că reacția de schimb :

$$M^+CN^- + R_4N^+X^- \rightleftharpoons R_4N^+CN^- + M^+X^-$$

este mai dificilă pentru cazul $M^+=Na^+$ decât pentru cazul $M^+=K^+$.

Bram și colaboratorii, utilizând tehnica CTI fără solvent, au obținut randamente bune în alchilarea anionilor acetat[1], alcoxid[37] și fluorură[38]. Metoda s-a aplicat cu randamente bune și la alchilarea indolului [39].

Alchilarea bazelor purinice și pirimidinice prezintă un interes deosebit prin faptul că mulți din derivații de acest tip prezintă efecte terapeutice. Aplicarea metodei CTI fără solvent la alchilarea acestor baze heterociclice conduce la rezultate superioare față de cele obținute prin metodele clasice.



În tabelul 2 sunt sumarizate rezultatele obținute prin aplicarea acestei metode la N-alchilarea bazelor purinice și pirimidinice[40,41].

Un studiu detaliat al alchilării adeninei [42] a arătat că în condiții CTI fără solvent se obține în general un amestec de produși alchilați în poziția 9 și respectiv 3. Raportul celor doi compuși pare a fi determinat de reactivitatea agentului alchilant. Cu compuși cu reactivitate scăzută, (1-brom-octan), reacția este selectivă și se obțin numai derivați alchilați în poziția 9.

Dacă se folosesc agenți de alchilare reactivi,(bromura de alil), alături de derivații 9- și respectiv 3-alchilați se formează și derivați N^9,N^6-di și N^9,N^6N^6-trialchilați, în contrast cu rezultatele obținute prin aplicarea metodei de activare anionică clasică, când derivatul trialchilat nu a fost detectat. Reacția adeninei cu 3-brom-1,2-propandiolul a furnizat o metodă foarte simplă de preparare a 9-(2,3-dihidroxipropil) adeninei, compus cu proprietăți antivirale.

Rezultate demne de semnalat s-au obținut și la alchilarea tioacridonei [43] (tabelul 3), fenotiazinei[43] (tabelul 4), și ftalimidei [44] (tabelul 5).

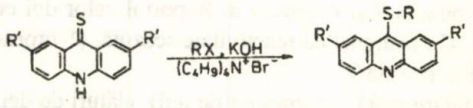
Tabelul 2

N-ALCHILAREA DERIVAȚILOR PIRIMIDINICI ȘI PURINICI ÎN CONDIȚII CTI FĂRĂ SOLVENT

Produs	Agent de alchilare R' - X	Catalizator	Temperatura, °C	Randament, %
6a	$(CH_3O)_2SO_2$	TBAB	20	96
6a	$C_6H_5CH_2Br$	TBAB	20	38
6a	$C_6H_5CH_2Cl$	TBAB	20	47
		Aliquat 336	20	58
		18-C-6	20	63
		TBAF	20	86
		fără catalizator	20	0
6a	*n*-C_4H_9Br	Aliquat 336	80	63
6a	*n*-$C_8H_{17}Br$	Aliquat 336	80	61
6b	$C_6H_5CH_2Br$	TBAB	20	53
		TBAB	80	98
6c	$C_6H_5CH_2Br$	TBAB	20	34
			80	79
8	$(CH_3O)_2SO_2$	Aliquat 336	20	90
8	$C_6H_5CH_2Cl$	TBAB	20	75
8	n-$C_8H_{17}Br$	Aliquat 336	80	96
8	*n*-$C_{18}H_{37}Br$	Aliquat 336	80	96
10	$C_6H_5CH_2Cl$	Aliquat 336	80	97
10	*n*-$C_8H_{17}Br$	Aliquat 336	80	75
10	*n*-$C_{18}H_{37}Br$	Aliquat 336	80	87
12	$C_6H_5CH_2Cl$	Aliquat 336	80	47
12	*n*-$C_8H_{17}Br$	Aliquat 336	80	52

Tabelul 3

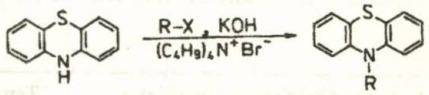
ALCHILAREA TIOACRIDONEI ÎN CONDIȚII CTI FĂRĂ SOLVENT



R'	RX	Timp,h	Temperatura,°C	Randament,%
H	$(CH_3O)_2SO_2$	72	25	85
H	C_2H_5Br	72	25	75
H	C_4H_9Br	24	75	80
H	$C_6H_5CH_2Br$	48	25	90
Br	$(CH_3O)_2SO_2$	72	25	90
Br	C_2H_5Br	72	25	80
Br	$C_6H_5CH_2Br$	72	25	90

Tabelul 4

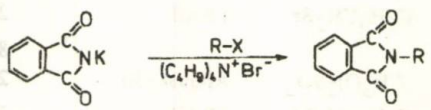
ALCHILAREA FENOTIAZINEI ÎN CONDIȚII CTI FĂRĂ SOLVENT



RX	Timp,zile	Temperatura, °C	Randament, %
CH_3I	12	25	70
C_2H_5Br	12	25	68
n-C_3H_7Br	12	25	70
i--C_3H_7Br	12	25	60
n-C_4H_9Br	12	25	70
CH_2=CH-CH_2Br	12	25	80
$C_6H_5CH_2Cl$	12	25	40

Tabelul 5

ALCHILAREA FTALIMIDEI ÎN CONDIȚII CTI FĂRĂ SOLVENT



RX	Timp,h	Temperatura, °C	Randament,%
$C_6H_5CH_2Cl$	5	100	90
$ClCH_2COOCH_3$	4	100	85
$ClCH_2COOC_2H_5$	4	100	85
CH_2=CH-CH_2Br	4	25	95
$Br(CH_2)_2Br$	6	100	80
$Br(CH_2)_4Br$	6	100	80
n-$C_8H_{17}Br$	6	100	85
n-$C_{12}H_{25}Br$	6	100	85
n-$C_{16}H_{33}Br$	6	100	84

Tabelul 6

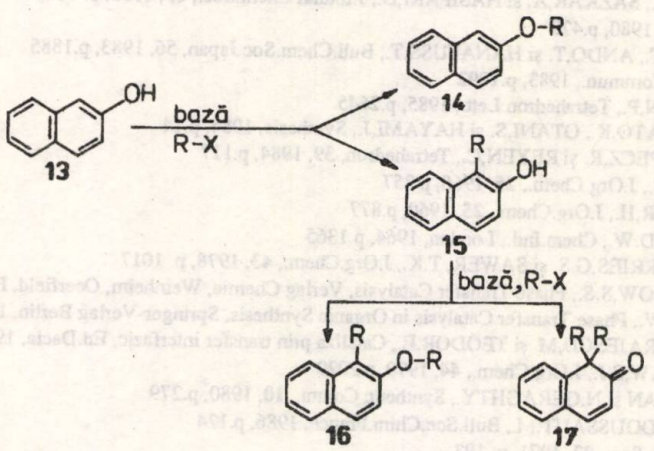
ALCHILAREA β–NAFTOLULUI ÎN CONDIȚII CTI FĂRĂ SOLVENT

Raport naftol : bază:$PhCH_2X$	Bază/catalizator	Timp,h	Temperatura, °C	în produs	Randament,%		
1 : 1 : 1	KOH/Aliquat 336 (40%)	3	60	60	75	-	-
1 : 2 : 2	LiOH	2	85	-	90	-	-
1 : 3 : 3	terț-BuOLi	2	85	-	-	80	-
1 : 1,5 : 1	KOH/Aliquat 336 (40%)	2	85	-	-	-	85

Selectivitatea metodei

Bram[45] a arătat că reacțiile în diferite condiții eterogene sunt însoțite de o selectivitate interesantă indusă de mediul eterogen. Astfel, la alchilarea anionului β-naftoxidic s-a observat că selectivitatea depinde de natura bazei folosite și de condițiile reacției eterogene. Rezultatele benzilării acestui anion sunt redate în tabelul 6.

Alchilarea β-naftolului în condiții CTI fără solvent[46] conduce la produs O-alchilat, dacă baza generatoare de anioni este hidroxidul de potasiu și se folosește drept catalizator de transfer Aliquat 336 și la produs C-alchilat, dacă se folosește hidroxid de litiu în absența catalizatorului. Tot în absența catalizatorului, dar în prezența unor baze mai puternice (cum ar fi terț-butoxidul de litiu), se obține un produs dublu C-alchilat. Produsul C-O,-dialchilat poate fi obținut prin alchilarea produsului C-alchilat în prezența hidroxidului de potasiu solid.



La alchilarea unor ioni ambidenți, cum ar fi anionul acetoacetat, s-a observat că dacă reacția cu sulfat de dietil se efectuează în condiții eterogene pe alumină la 25°C, se obține produs mono C-alchilat și doar în urme produși di-C-alchilat și O-alchilat. La temperatura de 85°C reacția este mai puțin selectivă și conduce și la cantități apreciabile de produs di-C-alcilat, produsul O-alchilat obținându-se și în aceste condiții numai în urme.

S-a observat că și reacțiile de N-propargilare a unor heterocicluri, în condiții eterogene în absența solventului, sunt selective[45]. Reacția prezintă un deosebit interes deoarece mulți dintre acești derivați au proprietăți farmacodinamice și în condiții clasice se obțin cu randamente scăzute din cauza unor reacții concurente, ce duc la formarea unor alene și inamine. Derivații N-propargilici au putut fi obținuți cu randamente ridicate prin alchilarea heterociclurilor cu legătură de propargil în condiții CTI fără solvent sau pe alumină în condiții eterogene (așa-numitele condiții în mediu uscat) [32,47]. Trebuie arătat că adaosul de oxizi minerali în condiții CTI fără solvent duce la modificarea selectivității reacției.

Concluzii

Metoda prezentată este un proces eterogen, care se caracterizează în principal prin faptul că se desfășoară în absența solventului la temperaturi de maximum 85°C. În aceste condiții este posibil să se obțină nu numai o bună reactivitate în condiții foarte blânde și economice, cu o purificare simplă a produsului de reacție, dar și o selectivitate a reacției imposibil de obținut în condiții omogene. Metoda, deși descoperită în jurul anilor 1980, lasă încă destule întrebări legate de aplicarea ei în diferite clase de compuși organici, cât și de aplicarea ei la scară macro, fapt pentru care rămâne atractivă și pe viitor.

Bibliografie

1. BARRY,J., BRAM,G., DECODTS,G., LOUPY,A., PIGEON,P. și SANSOULET, J.,Tetrahedron, **39**, 1983, p.2673
2. BADET,B., JULIA,M. și RAMIREZ-MUNOZ,M., Synthesis, 1980, p.926
3. BARRY,J.,BRAM,G., DECODTS,G.,LOUPY,A., ORANGE, C.,PETIT,A. și SANSOULET,J., Synthesis,1980, p.40
4. BARRY,J., BRAM,G. și PETIT,A., Heterocycles, **23**, 1985, p.875
5. FURST,H. și JELESAVOFF, Arch.Pharm., **283**, 1950, p.238
6. VEJOELEK,Z.J. și PROTIVA,M., Coll.Czech.Chem.Commun., **16**, 1951, p.344
7. BADGETT,C.O., PROVOST,R.C., Jr., OGG,C.L. și WOODWARD,C.F. și J.Amer.Chem.Soc., **67**, 1945, p. 1135; WOODWARD,C.F. și BADGETT,L.O., U.S.Patent, 1950, 2510164, Chem.Abstr., **44**, 1950, p. 8378
8. PLIVIL,J. și PROTIVA,M., Chem.Listy, **47**, 1953, p.1204
9. VEJDELEK,Z.J., TRCKA,V. și PROTIVA,M., Chem.Listy, **46**, 1952, p.483
10. KADABA, P.K., Synth.Comm., **4**, 1974, p.167
11. LOUPY,A., PEDOUSSANT,M. și SANSOULET,J.,J.Org.Chem., **51**, 1986, p.740
12. PEDERSEN,C.J., J.Amer.Chem.Soc., **89**,1967, p.7071
13. DIETRICH,B. și LEHN,J.M., Tetrahedron Lett., 1973, p.1225
14. GASSMAN,P.B. și SCHENK,W.N., J.Org.Chem., **42**, 1977, p.918
15. REGEN,S.L. și KIMURA,Y., Synth.Commun., **13**, 1983, p.443
16. BRAM,G., SANSOULET,J., GALONS,H., BENSAID,Y., COMBET-FARNOUX,C. și MIOCQUE,M., Tetrahedron Lett., 1985, p.1601
17. BANERJEE,S., GRYTA,M.D., SAZKAR,A. și NASIPARI,D., J.Indian Chem.Soc., 60, 1983, p. 1163
18. CLARK,J.H., Chem.Rev., 80, 1980, p.429
19. YAMAWAKI,J., KAWATE,T., ANDO,T. și HANAFUSS,T., Bull.Chem.Soc.Japan, 56, 1983, p.1885
20. VILLEMIN,D., J.C.S.Chem.Commun., 1983, p.1092
21. LASZLO.P. și PENNETZEAN,P., Tetrahedron Lett., 1985, p.2645
22. HASHIMOTO,S., NATSUMATO,K., OTANI,S. și HAYAMI,J., Synthesis, 1984, p.14
23. BOYER,J., CORRCU,P.R.J., PECZ,R. și REYEN,C., Tetrahedron, **39**, 1984, p.117
24. SMILEY,R.A. și ARNOLD,C., J.Org.Chem., **25**, 1960, p.257
25. FRIEDMAN,L. și SHECHTER,H., J.Org.Chem., **25**, 1960, p.877
26. AGABRIGHT,P.A. și HALL,D.W., Chem.Ind., London, 1964, p.1365
27. SHAW,J.E., HISIA,D.Y., PARRIES,G.S. și SAWER, T.K., J.Org.Chem., **43**, 1978, p. 1017
28. DEHMLOW,E.V. și DEHMLOW,S.S., Phase Transfer Catalysis, Verlag Chemie, Weinheim, Oeerfield, Florida-Basel, 1980
29. WEBER,W.P. și GOKEL,G.W., Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis, Springer-Verlag Berlin, 1977, p.96
30. VLASSA,M., KEZDI,M., STRAJESCU,M. și TEODOR,E., Cataliza prin transfer interfazic, Ed.Dacia, 1983, p.196
31. REGEN,S.L., QUICI,S. și LIAW,S.J., J.Org.Chem., **44**, 1979, p.2029
32. BRAM,G., FILLEBEEN-KHAN și N.GERAGHTY., Synthetic Comm., **10**, 1980, p.279
33. BRAM,G., LOUPY, A. și PEDOUSSAUT,M., Bull.Soc.Chim.France, 1986, p.124
34. STARKS,C.M., J.Amer.Chem.Soc., **93**, 1971, p. 193
35. COOK,F.L., BOWENS,C.W. și LIOTTA,C.L., J.Org.Chem., **39**, 1974, p.3416
36. SIMCHEN,G. și KOBLER,H., Synthesis, 1975, p. 605
37. BARRY,J., BRAM,G., DECODTS,G., LOUPY,A., PIGEON,P. și SANSOULET,J., Tetrahedron, **40**, 1984, p.2945
38. PIGEON,P., Dissertation, Univ.Paris-Sud, 1984
39. PIGEON,P. și SANSOULET,J., Tetrahedron, **39**, 1983, p.2669
40. BRAM,G., DECODTS,G., BENSAID,Y., COMBET-FARNOUX,C., GALONS,H. și MIOCQUE,M., Synthesis,1985, p.543
41. PLATZER,N., GALONS,H., BENSAID, Y., MIOCQUE,M. și BRAM,G., Tetrahedron, **43**, 1987, p.2101
42. VLASSA,M. și KEZDI,M., Organic Prep.and Proced.Intern., **19**, 1987, p.43
43. VLASSA,M. și CENAN,M., Rev.Roum.Chim., **33**, 1988, p.195
44. VLASSA,M., KEZDI,M. și FENESAN,M., Rev.Roum.Chim., **34**, nr.7, 1989, p.1607
45. BRAM.G., Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems, D.Reidel Publishing Company, 1986 p. 191
46. THERON, F., VERNY,M. și VESSIERE, în S.Patai The chemistry of the carbon-carbon triple bond, J.Wiley Sons, New York, 1978, Part.I, p.389
47. BRAM,G., GERAGHTY,N., NEE,G. și SEYDEN-PEUNNE, J.C.S.Chem.Commun., 1980, p.325

Intrat în redacție : 19 IX 1991

ANDREI F. DĂNEȚ
AUREL PISOSCHI
MIHAELA CHEREGI

Cuplarea analizei prin injectare în flux cu spectrometria de absorbție atomică

Determinarea nichelului, cuprului, fierului și cobaltului

C.Z.:535. 322. 1

An assembly for flow injection analysis adapted to an AAS 3(Carl Zeiss Jena) atomic absorption spectrophotometer is presented. The main operational parameters, i.e., volume of the injected sample, flow rate of the carrier, length, of the tube where the dispersion occurs, were studied and their optimal values established. The method allows for Fe, Co, Ni and Cu determination with a frequency of 120 samples/h, the mean square error being sensibly lower than the error obtained at a direct aspiration of the samples. A new method has been proposed for application of the standard additions by FIA technique.

Analiza prin injectare în flux (FIA) a fost inițiată de către Ruzicka și Hansen[1] și independent, de către Stewart și colaboratorii[2].FIA se bazează în principiu pe injectarea unui volum bine definit de probă într-un flux transportor, care în continuare prezintă unul sau mai multe puncte de confluență cu fluxuri de reactivi adecvați, cu care proba se amestecă într-un mod reproductibil. În timpul transportului are loc o dispersie strict controlată a probei în fluxul transportor. Detecția se face cu ajutorul unei celule în flux, care măsoară în mod continuu o anumită proprietate a produsului de reacție format (sau eventual chiar specia de dozat atunci când nu are loc o reacție chimică). Semnalele înregistrate de detector sunt sub forma unor picuri asemănătoare cu cele cromatografice.

Multe metode FIA au la bază determinarea spectofotometrică a unui produs de reacție format de specia de analizat cu un reactiv , dar detecția se poate face și în alte moduri : fluorimetric, nefelometric, prin adsorbție atomică, potențiometric, ampermetric, prin spectrometrie de masă etc.

Deși inițiată relativ recent (1975) metoda FIA a cunoscut o dezvoltare deosebită. Până în prezent au fost publicate peste 3500 de articole științifice, numeroase articole de sinteză și mai multe monografii legate de acest subiect. Dintre articolele de sinteză se menționează unele mai recente [3-8], iar dintre monografii cele mai ușor accesibile [9-11].

Tehnica FIA prezintă avantajul, printre altele , că în timpul transportului de la punctul de injectare la detector pot fi efectuate asupra probei o serie de procese de separare (extracție cu solvenți, dializă, difuzia gazelor prin membrane etc) se pot executa anumite tratamente (de exemplu folosind reactori enzimatici) sau anumite specii din probele de analizat pot fi concentrate cu schimbători de ioni sau adsorbanți).

Durata unei determinări prin metoda FIA este mică, în general sub un minut, consumurile de probă și reactiv sunt reduse, zeci sau sute de microlitri, iar aparatura necesară este simplă.

Inițial spectrometria de absorbție atomică a prezentat un interes redus ca metodă de detecție în analiza prin injectare în flux. Ulterior însă , în special datorită lucrărilor d referință ale lui Tyson și colaboratori [12-18] și Ruzicka și colaboratori [19-20], care au abordat din punct de vedere teoretic și practic cuplarea FIA cu spectrometria de absorbție atomică, lucrurile s-au schimbat radical. Relativ recent a fost publicată chiar o monografie privind cuplarea FIA cu spectrometria de absorbție atomică [21].

Conf. dr. chim. ANDREI F.DĂNEȚ, chim. MIHAELA CHEREGI, Universitatea București. Facultatea de Chimie.
Dr. chim. AUREL PISOSCHI, Institutul de Cercetări și Proiectări pentru Metale Rare și Radioactive, București.

Dintre avantajele folosirii spectrometriei de absorbție atomică ca sistem de detecție FIA se menționează : numărul mare de probe , ce pot fi analizate în unitatea de timp (de obicei peste 100 de determinări pe oră), posibilitatea analizei unor probe vâscoase sau cu un conținut mare de săruri (care ar putea înfunda arzătorul aparatului),încorporarea foarte ușoară a unui sistem de preconcentrare " on-line" a elementelor de analizat sau de îndepărtare a elementelor interferente etc.

În cele ce urmează se prezintă un dispozitiv de analiză FIA realizat de autori, care a fost adaptat la un spectrometru de absorbție atomică și rezultatele obținute cu acesta.

Partea experimentală

Ractivi și aparate

Etaloanele de nichel, cupru, fier și cobalt s-au preparat din soluții standard Merck pentru absorbție atomică, de concentrații 1 mg/ml.

Soluția de Co^{2+} folosită la studiul interferenței cobaltului asupra determinării nichelului s-a preparat din clorură de cobalt.

Măsurătorile s-au efectuat cu un spectrometru AAS 3, Carl Zeiss Jena, în flacără aer-acetilenă și la un debit de aspirare al arzătorului de 7,3 ml/min.

Condițiile de funcționare a spectrometrului pentru determinarea fiecărui element în parte au fost:

- pentru nichel - lampă cu catod cavitar de nichel; lungimea de undă 352,4 nm; deschiderea fantei 0,3 mm; curentul aplicat lămpii 7,0 mA;
- pentru fier - lampă cu catod cavitar de fier; lungimea de undă 248,3 nm; deschiderea fantei 0,25 mm; curentul aplicat lămpii 7,0 mA;
- pentru cobalt - lampă cu catod cavitar de cobalt; lungimea de undă 304,4 nm; deschiderea fantei 0,3 mm; curentul aplicat lămpii 4,0 mA;
- pentru cupru - lampă cu catod cavitar de cupru; lungimea de undă 324,8 nm; deschiderea fantei 0,3 mm; curentul aplicat lămpii 5,0 mA.

Dispozitivul de analiză prin injectare în flux adaptat la spectrometrul de absorbție atomică

Montajul folosit este alcătuit din :

- pompă peristaltică ; dispozitiv de injectare a probelor; tub în care are loc dispersia; spectrometru de absorbție atomică.

Dispozitivul de injectare este alcătuit din doi robineți, iar schema acestuia este prezentată în figura 1.

Bucla de injectare este un tub din PVC cu diametru interior cuprins între 0,5 și 2,4 mm și se montează între cei doi robineți conform figurii.

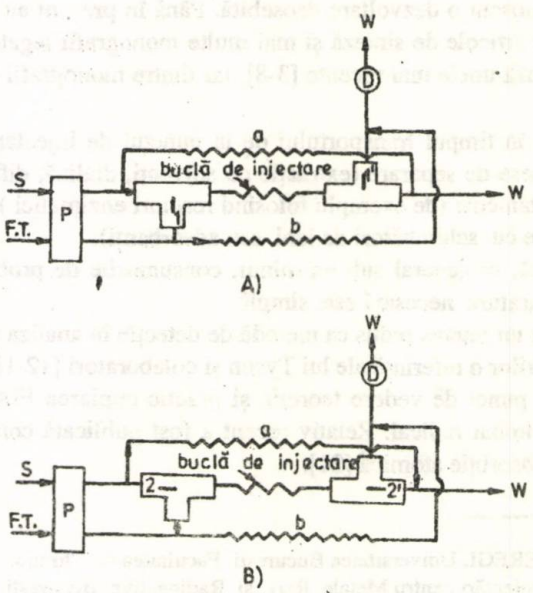


Fig.1.Schema dispozitivului de injectare : A-poziția robineților pentru umplerea buclei de injectare; B-poziția robineților pentru injectarea propriu-zisă; P-pompă peristaltică; D-detector; F.T.-flux transportor ; S-probă; W-rezidii

În figura 1 A este prezentată poziția robineților la umplerea buclei de injectare cu probă. Când robineții sunt, închiși pe căile 1,1' , fluxul de probă dat de pompă va umple bucla de injectare și nu va circula pe calea "b" deoarece aceasta are rezistență hidrodinamică mare. Fluxul transportor, în acest caz, va circula pe calea "a" către detector.

După umplerea buclei, robineții se rotesc simultan cu 90° închizând căile 2,2'. Fluxul transportor va circula prin bucla de injectare și va antrena proba transportând-o spre detector (fig.2B). În această poziție a robineților, fluxul transportor va circula prin bucla de injectare și nu pe calea ocolitoare "a", deoarece lungimea acesteia a fost calculată astfel încât rezistența ei hidrodinamică să fie foarte mare (în raport cu rezistența hidrodinamică mică a buclei) și fluxul transportor să treacă în proporție de peste 99% prin bucla de injectare. Fluxul de probă va circula prin bucla ocolitoare "b" spre rezidii.

Pentru realizarea montajului s-au mai folosit și patru conectori cu trei căi, iar conexiunile s-au făcut cu tuburi din polietilenă cu diametru interior de 0,5 mm.

Tubul în care are loc dispersia, tubul de legătură dintre dispozitivul de injectare și spectometru de adsorbție atomică, este un tub din teflon cu diametru interior de 0,58 mm.

Mod de lucru

S-a constatat că se obține o reproductibilitate mai bună a măsurătorilor, dacă se lucrează la un debit al fluxului purtător dat de pompa peristaltică mai mare decât debitul de aspirare al arzătorului spectrometrului de absorbție atomică. Astfel , la început, s-a măsurat debitul de aspirare al arzătorului și apoi s-a ales un debit al fluxului purtător cu 10-15% mai mare. Debitul de aspirare al arzătorului a fost de 7,3 ml/min, iar debitul fluxului purtător de 8,1 ml/min. Pentru ca acest debit să se mențină constant pe tot parcursul determinărilor, este necesar ca pompa să funcționeze în prealabil 10-15 min pentru a intra în regim constant de funcționare.

S-a lucrat cu două canale ale pompei peristaltice, unul pentru a realiza debitul de 8,1 ml/min și unul pentru probă , cu diametru mai mic la care corespunde un debit de aproximativ trei ori mai mic, aceasta pentru a nu se consuma prea multă probă.

Fluxul transportor l-a constituit apa distilată în care s-au injectat etaloane din elementele menționate. Volumele injectate au fost de 50, 100, 200, 400 µl.

Umplerea buclei de injectare s-a făcut conform modului descris și figurii 2A. Timpul necesar pentru umplerea și spălarea buclei a fost determinat experimental ca fiind de 20 s și deci evident mai mic pentru volume mai mici.

Diametrele interioare ale tuburilor buclei de injectare au fost de 0,5 mm pentru 50 µl, 1 mm pentru 100 și 200 µl, 2,4 mm pentru 400 µl astfel alese încât rezistența hidrodinamică a buclei de injectare să fie mai mică în raport cu bucla ocolitoare "b".

După umplerea buclei cu probă, robineții se rotesc simultan cu 90°, primul spre stânga și al doilea spre dreapta(conform figurii 1B), având loc injectarea propriu-zisă, adică preluarea probei de către fluxul transportor și antrenarea ei către arzător prin tubul de dispersie.Tubul, în care are loc dispersia, a fost de 25 și respectiv 50 cm lungime.

Rezultate și discuții

S-a studiat influența următorilor factori asupra semnalelor înregistrate :

a) debitul de flux transportor ;

b) volumul de probă injectată ;

c) lungimea tubului de dispersie ;

d) concentrația probei asupra înălțimii semnalului.

a) În cuplarea analizei prin injectare în flux cu spectrometria de absorbție atomică, o reproductibilitate mai bună a măsurătorilor se obține dacă se lucrează la un debit al fluxului transportor mai mare decât debitul de aspirare al arzătorului. Astfel s-a stabilit un debit al fluxului transportor de 8,1 ml/min față de 7,3 ml/min debitul de aspirare al arzătorului , deci cu aproximativ 12% mai mare decât acesta din urmă. Acest debit a fost păstrat pe tot parcursul determinărilor.

b) În figura 2 se prezintă aspectul semnalelor înregistrate la injectarea unui etalon de nichel de concentrație 25 ppm cu volumul de 50 , 100, 200, 400 µl pentru o lungime a tubului de dispersie de 25 cm. Se constată că înălțimea picurilor crește cu creșterea volumului injectat, dar nu în mod proporțional, atingându-se pentru valori mari ale volumelor injectate un maxim, A^{0}.

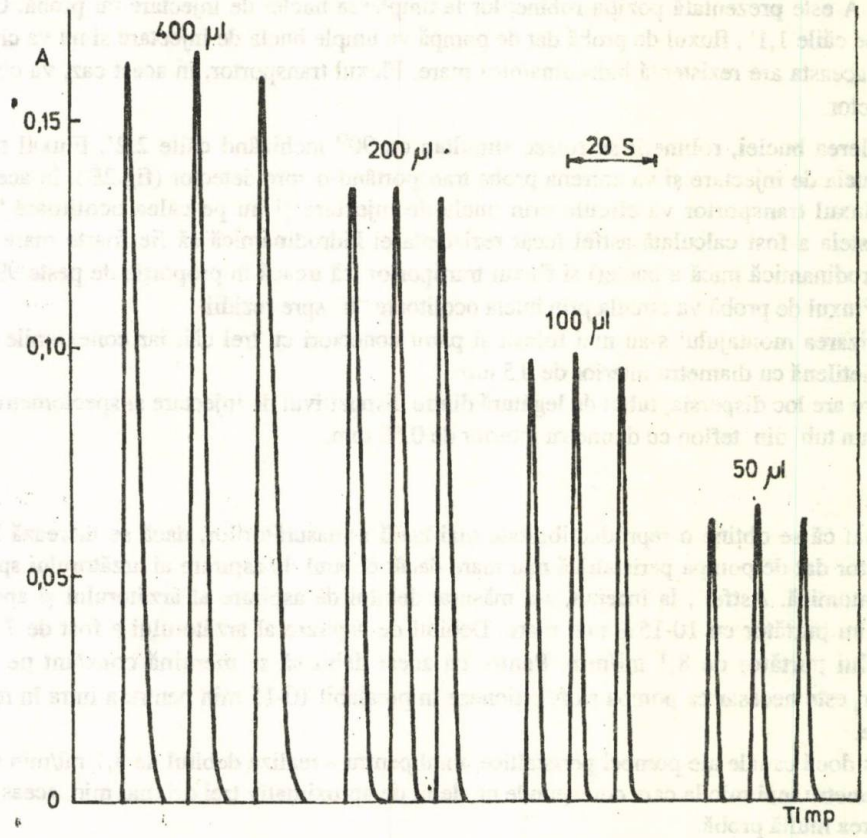


Fig.2. Influența volumului probei injectate asupra formei semnalelor înregistrate pentru determinarea nichelului de concentrație 25 ppm. Lungimea tubului de dispersie 25cm, diametru interior 0,58 mm

Dispersia probei în fluxul transportor , *D*, este definită ca raportul dintre concentrația inițială a probei C^o și concentrația corespunzătoare la maximul picului înregistrat C^{max},

$$D = \frac{C^0}{C^{max}} = \frac{h^0}{h^{max}} = \frac{A^0}{A^{max}}$$

unde h^0, A^0 reprezintă înălțimea , respectiv absorbanța picului, ce reprezintă proba nediluată, iar h^{max}, A^{max} reprezintă înălțimea, respectiv absorbanța, la maximul picului înregistrat .

c) Se constată o scădere a dispersiei cu creșterea volumului injectat și cu micșorarea lungimii tubului de dispersie. În cazul cuplării FIA cu spectrometria de adsorbție atomică, volumul de probă injectată trebuie să fie suficient de mare, iar lungimea tubului, în care are loc dispersia, să fie mică, deci proba să fie foarte puțin dispersată în fluxul transportor, astfel încât semnalul înregistrat să fie mare. S-au calculat coeficienții de dispersie pentru volume injectate de 50, 100, 200, 400 µl și lungimi ale tubului, în catre are loc dispersia de 25 și 50 cm. Pentru lungimea de 25cm, valorile dispersiei au fost : D=3,77 pentru 50 µl, D=2,08 pentru 100µl , D=1,50 pentru 200µl, D=1,24 pentru 400µl, pentru lungimea de 50 cm dispersia a fost mai mare, astfel D=1,32 pentru 400µl de probă injectată. Valorile coeficienților de dispersie calculați pentru diferite volume ale probelor injectate corespund datelor teoretice[22].

d) Influența concentrației asupra semnalelor înregistrate este arătată în figura 3. Se constată ca înălțimea semnalelor corespunzătoare crește proporțional cu creșterea concentrației, respectându-se legea lui Lambert-Beer pentru un anumit domeniu de concentrație. S-a lucrat cu o buclă de injectare de 400µl, cu o lungime a tubului de dispersie de 25cm, injectându-se etaloane de nichel de 6, 10, 50 ppm.

Dependența liniară a absorbanței funcție de concentrația probei injectate se respectă la fel ca în cazul introducerii continue a probelor, panta dreptei în primul caz fiind mai mică decât în cel de al doilea datorită dispersiei, ce are loc, după cum se poate observa în figura 4.

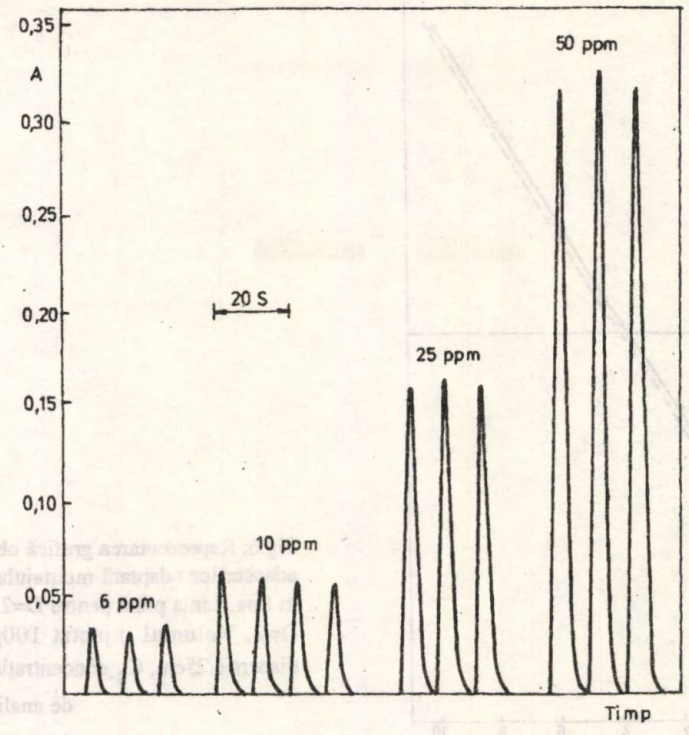


Fig.3. Influența concentrației probei injectate asupra formei semnalelor înregistrate pentru determinarea nichelului. Volumul injectat 400µl, lungimea tubului de dispersie 25 cm

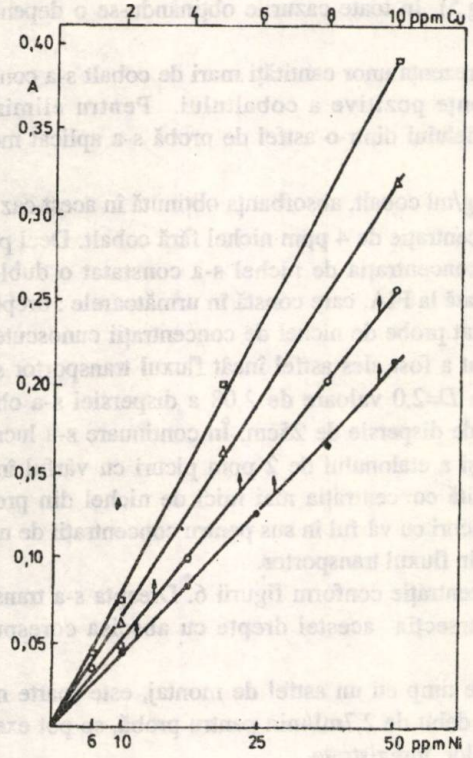


Fig.4. Variația absorbanței funcție de concentrația etaloanelor injectate : Δ - etaloane de nichel injectate; ❑ - etaloane de nichel introduse continuu; ● - etaloane de cupru injectate; O- etaloane de cupru introduse continuu. Volumul injectat 400µl; lungimea tubului de dispersie 25cm

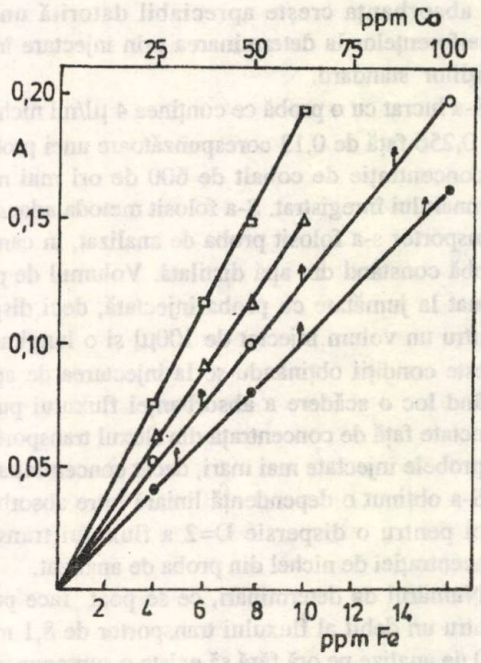


Fig.5.Variația absorbanței funcție de concentrația etaloanelor injectate: Δ - etaloane de fier injectate; ❑ - etaloane de fier introduse continuu; ● - etaloane de cobalt injectate; O - etaloane de cobalt introduse continuu . Volumul injectat 400 µl; lungimea tubului de dispersie 25 cm

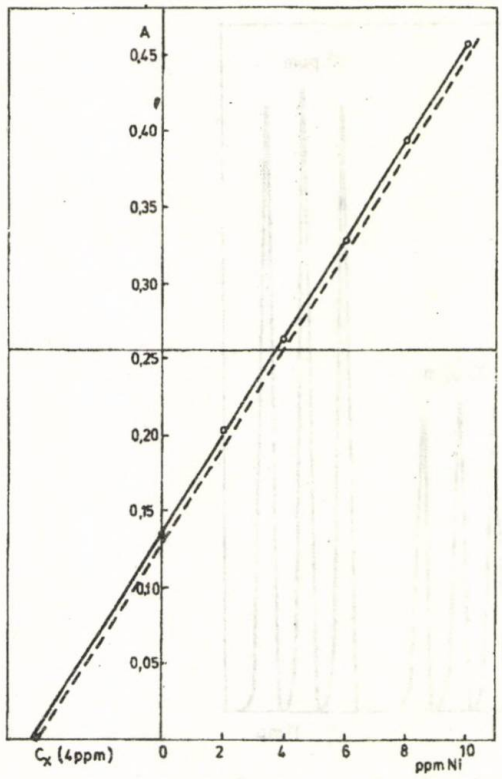


Fig.6. Reprezentarea grafică obținută la aplicarea metodei adaosurilor adaptată montajului de analiză prin injectare în flux. Linia plină pentru D=2,08 ; linia întreruptă pentru D=2. Volumul injectat 100µl; lungimea tubului de dispersie 25cm. C_x-concentrația de nichel din proba de analizat

Cu ajutorul acestui montaj de analiză prin injectare în flux adaptat la un spectrometru de absorbție atomică s-au mai determinat și cuprul (fig. 4) cobaltul și fierul(fig.5), În toate cazurile obținându-se o dependență liniară între absorbanță și concentrație.

La determinarea prin adsorbție atomică a nichelului în prezența unor cantități mari de cobalt s-a constatat că absorbanța crește apreciabil datorită unei interferențe pozitive a cobaltului. Pentru eliminarea interferențelor la determinarea prin injectare în flux a nichelului dintr-o astfel de probă s-a aplicat metoda adițiilor standard.

S-a lucrat cu o probă ce conținea 4 µl/ml nichel și 2500 µg/ml cobalt, absorbanța obținută în acest caz fiind de 0,256 față de 0,13 corespunzătoare unei probe cu o concentrație de 4 ppm nichel fără cobalt. Deci pentru o concentrație de cobalt de 600 de ori mai mare decât concentrația de nichel s-a constatat o dublare a semnalului înregistrat. S-a folosit metoda adaosurilor adaptată la FIA, care constă în următoarele : drept flux transportor s-a folosit proba de analizat, în care s-au injectat probe de nichel de concentrații cunoscute și o probă constând din apă distilată. Volumul de probă injectat a fost ales astfel încât fluxul transportor să fie diluat la jumătate cu proba injectată, deci dispersia să fie D=2,0 valoare de 2,08 a dispersiei s-a obținut pentru un volum injectat de 100µl și o lungime a tubului de dispersie de 25cm. În continuare s-a lucrat în aceste condiții obținându-se la injectarea de apă distilată și a etalonului de 2 ppm picuri cu vârful în jos, având loc o scădere a absorbanței fluxului purtător datorită concentrația mai mici de nichel din probele injectate față de concentrațâ din fluxul transportor și apoi picuri cu vârful în sus pentru concentrații de nichel în probele injectate mai mari, decât concentrația de nichel din fluxul transportor.

S-a obținut o dependență liniară între absorbanță și concentrație conform figurii 6. Dreapta s-a translatat apoi pentru o dispersie D=2 a fluxului transportor. Intersecția acestei drepte cu abscisa corespunde concentrației de nichel din proba de analizat.

Numărul de determinări, ce se poat face pe unitatea de timp cu un astfel de montaj, este foarte mare. Pentru un debit al fluxului transportor de 8,1 ml/min și un debit de 2,7ml/min pentru probă, se pot executa 120 de analize pe oră fără să existe o suprapunere a semnalelor înregistrate.

S-a calculat de asemenea eroarea pătratică medie pentru un set de 30 de determinări prin injectare și eroarea pătratică medie pentru 30 de citiri succesive ale absorbanței în cazul introducerii continue a unui etalon de cupru de 10 ppm. În primul caz eroarea pătratică medie a fost de 1,15% față de 2,59% în cel de al doilea caz. Se constată, deci, o precizie mult mai bună a determinărilor în cazul utilizării unui sistem FIA, față de precizia determinărilor realizate în mod clasic, prin introducerea continuă a probelor.

Concluzii

S-a realizat un montaj de analiza prin injectare în flux adaptat la un spectrometru de absorbție atomică pentru determinarea nichelului, fierului, cobaltului și cuprului.

Drept flux transportor s-a folosit apă distilată, în care s-au injectat etaloane din elementele de determinat.

S-a studiat influența volumului de probă injectat, lungimea tubului de dispersi și concentrația probelor asupra semnalelor înregistrate. Rezultatele obținute pe cale experimentală sunt în concordanță cu datele teoretice ale analizei prin injectare în flux .

Pentru eliminarea erorilor, ce apar în cazul determinării nichelului în prezența unor cantități mari din cobalt, s-a aplicat metoda adițiilor standard adaptată la FIA. Fluxul transportor s-a realizat prin proba de analizat, în care s-a injectat apă distilată și etaloane de nichel de anumite concentrații. Volumul probelor injectate a fost astfel ales încât valoarea lui D să fie cât mai apropiată de 2. Timpul scurs de la momentul injectării și până la obținerea răspunsului spectrometrului este foarte mic de ordinul a 10 s, ceea ce permite efectuarea unui număr de 120 de determinări pe oră sau mai multe, dacă se lucrează cu volume mai mici.

Reproductibilitatea măsurătorilor este foarte bună, eroarea pătratică medie fiind de 1,15%.

Bibliografie

1. RUZICKA,J. și HANSEN,E.H., Anal.Chim.Acta, **78**, 1975, p. 145
2. STEWART,K.K., BEECHER,G.R. și HARE,P.R., Anal.Biochem., **70**, 1976, p.167
3. RUZICKA,J. și HANSEN,E.H., Anal.Chim.Acta, **179**, 1986, p.1
4. PACEY,G.E. și BUBNIS,B.P., Trends Anal.Chem., **6**, 1987, p.165
5. VALCARCEL, M. și LUQUE de CASTRO,M.D., Fresenius'Z. Anal.Chem., **337**, 1990, p.662
6. SJODIN,A. și SUNDQVIST,U., Am.Lab., **21**, 1989, p.63
7. DĂNEȚ,A.F. și LUCA,C., Rev.Chim., (București), **41**,nr.5-6, 1990, p.490
8. DĂNEȚ, A.F. și LUCA,C., Rev.Chim.,(București), **41**, nr.7-8,1990, p.623
9. RUZICKA,J. și HANSEN,E.H., Flow Injection Analysis, Wiley , New York, 1981, 2-nd edition, 1988
10. VALCARCEL,M. și LUQUE de CASTRO,M.D.,Flow Injection Analysis.Principles and Applications,Ellis Horwood, Chichester, 1987
11. DĂNEȚ,A.F., Metode automate de analiză în flux , Tipografia Universității București, 1992
12. TYSON,J.F.,APPLETON, M.H. și IDRIS,A.B., Analyst, **108**, 1983, p.153
13. TYSON,J.F., Analyst,**109**, 1984,p. 319
14. TYSON,J.F., MARIARA,J.R. și APPLETON,M.H., J.Anal.At.Spectrom., **1**, 1986, p.273
15. TYSON,J.F. și BYSOUTH,St.R.,J.Anal.At.Spectrom., **3**, 1988, p.211
16. DEBRAH,E.,ADEEYINWO,C.E., BYSOUTH,S.R. și TYSON,J.F., Analyst, **115**, 1990, p.1543
17. BYSOUTH,S.R., TYSON,J.F. și STOCKWELL,P.B., Anal.Chim.Acta, **214**, 1988, p.329
18. TYSON,J.P.,Anal.Chim.Acta, **214**, 1988, p.57
19. BROWN,M.W. și RUZICKA,J., Analyst, **109**, 1984, p. 1091
20. HAJ-HUSSEIN,A.T., CHRISTIAN,G.D. și RUZICKA,J., Anal.Chem., **58**, 1986, p.38
21. BURGUERA,J.L., Ed., Flow Injection Atomic Spectroscopy , Marcel Dekker, Inc.New York, 1989
22. RUZICKA,J. și HANSEN, E.H., Flow Injection Analysis, Wiley, New York, 1981, p.17

Intrat în redacție : 9 VII 1992

NICOLETA TEODORESCU

Determinarea grosimii optime a peretelui cilindrului mașinii de extrudere

I. Rigiditatea circulară a cilindrului

C.Z.: 678.05

The paper presents a method of sizing the wall thickness of the extruder barrel, taking into account its circular stifness.

Principalii parametri constructivi ai cilindrului sunt : diametrul interior, lungimea și grosimea peretelui.

În general, la proiectarea unei mașini de extrudere sunt date debitul, geometria produsului și este specificat materialul , care se extrudează (respectiv proprietățile fizice și termomecanice ale acestuia).

Diametrul interior al cilindrului se poate calcula pentru început, pe baza debitului impus și a alegerii lungimii cilindrului (respectiv melcului), utilizând relația [1] :

$$D = \sqrt{\frac{Q_v}{\xi p v_{t,M} \cdot i_M}} \qquad (1)$$

în care : Q_v este debitul volumic ; ξ - coeficientul de corijare a debitului (ξ =0,9); $\overline{v}_{t,M}$ - viteza de transfer termic medie pe întreaga mașină (pentru un calcul estimativ se poate adopta $\overline{v}_{t,M}$=0,35 m/h), $i_M = L_t/D$ în care : L_t este lungimea încălzită a mașinii [$L_t = L - L_a$, în care : L-lungimea totală a cilindrului ; L_a - lungimea zonei de alimentare , L_a=(2÷ 5)D.].

Problema optimizării constructive a cilindrului mașinii de extrudere constă în principal în determinarea grosimii minime necesare a peretelui și alegerea soluției constructive a zonei de alimentare în condițiile date de lucru.

În prezenta lucrare se abordează primul dintre cele două aspecte ale problemei de optimizare constructivă a cilindrului.

Valoarea raportului $\beta = \frac{r_{e,c}}{r_{i,c}}$ (în care $r_{e,c}$ este raza exterioară a cilindrului și $r_{i,c}$ - raza interioară a cilindrului) va fi dată de relația [2] :

$$\beta = \text{Max}(\beta'_{min}, \beta''_{min}, \beta'''_{min}) \qquad (2)$$

în care : β'_{min} este determinat din condiția de rigiditate a cilindrului ; β''_{min} este determinat din condiția de inerție termică ; β'''_{min} este determinat din condiția de rezistență mecanică la presiune în condițiile de temperatură date.

Rigiditatea circulară a cilindrului

În canalul melcului, precum și în jocul radial la vârful spirei acestuia se dezvoltă presiuni de valori diferite, p_c și respectiv p_j , ultima având valori mai ridicate. Presiunea în joc este dată de relația :

$$p_j = p_c + \Delta p_{hd} \ , \qquad (3)$$

în care: Δp_{hd} este presiunea hidrodinamică. Pentru calculul lui Δp_{hd} se pot utiliza relațiile din teoria lubrificației [3].

Dr.ing.NICOLETA TEODORESCU, Universitatea-Politehnica, București. Facultatea Inginerie Mecanică.

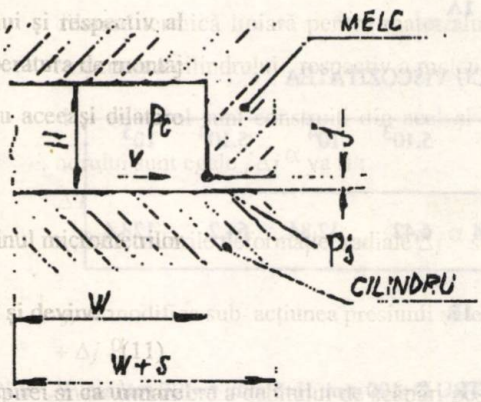


Fig.1. Geometria canalului melcului asimilat unui lagăr treaptă

Variația presiunii în jocul radial la vârful spirei

Pentru determinarea lui Δp_j se aproximează problema cu un lagăr-treaptă, așa cum reiese din figura 1. În dreptul pragului presiunea suferă un salt. Pe zonele de adâncime constantă ale lagărului-treaptă există o distribuție liniară de presiune;presiunea crește de la p_c la p_j în dreptul treptei ,iar apoi scade liniar până la valoarea p_c. Variația presiunii în dreptul treptei poate fi calculată cu relația [3] :

$$\Delta p_j = \Delta p_{hd} = p_j - p_c = \frac{6\,\eta \cdot V \cdot W}{H^2} \cdot \frac{1-\frac{j}{H}}{1+\frac{j^3}{H^3}\cdot\frac{W/(W+s}{1-W/(W+s}} \qquad (4)$$

sau

$$\Delta p_j = \frac{6\eta V.W}{H^2}\cdot\frac{1-j/H}{1+(j/H)^3.W/s} \qquad (4a)$$

în care $V = V_x = V_c \sin\varphi = \pi n D \sin\varphi$;

η- viscozitatea aparentă a materialului polimeric în joc (corespunzătoare reopantei în joc $\tau/\dot{\gamma}$ unde $\dot{\gamma}$ este reopanta).

Pentru un melc având pas egal cu diametrul ($W + s = D$) și $s=0,1 \cdot D$, relația (4) devine:

$$\Delta p_j = \frac{4,8\eta n D^2}{H^2}\cdot\frac{1-j/H}{1+(j/H)^3.9} \qquad (5)$$

din care se poate observa că Δp_j depinde de materialul polimeric prelucrat (prin intermediul viscozității) , de geometria melcului (diametrul, adâncimea canalului, raportul dintre jocul radial la vârful spirei și adâncimea canalului) și regimul de prelucrare (turație și indirect temperatură, care afectează viscozitatea topiturii). Aceste mărimi sunt interdependente : de exemplu,creștearea turației determină creșterea reopantei în joc și ca urmare viscozitatea aparentă scade.

Din relația (4) s-a determinat variația presiunii în joc pentru următoarea geometrie a canalului: $D=85\text{x}10^{-3}$ m; $H=5\text{x}10^{-3}$m; $j=0,25\text{x}10^{-3}$m; $W=69\text{x}10^{-3}$m; $s=7,7\text{x}10^{-3}$m; $\varphi = 16^0 45'$, și $V_x = 0,0737$ m/s, a rezultat : $\Delta p_j = 1158,15\,.\eta$.

Variația lui Δp_j cu viscozitatea este dată în tabelul 1A.

Se observă din tabelul 1 că valori mari (semnificative) ale presiunii în joc rezultă numai la viscozități ridicate (corespunzătoare prelucrării, de exemplu, a PVC la temperaturi coborâte (între 140 și 180°C) și reopante mici (de ordinul a $10^2 \cdot s^{-1}$).

Tabelul 1A

VARIAȚIA LUI Δp_j CU VISCOZITATEA

$\eta, \frac{Ns}{m2}$	10^2	5.10^2	10^3	5.10^3	10^4	5.10^4	10^5
Δp_j, MPa	0,128	0,642	1,284	6,42	12,84	64,2	128,4

Tabelul 1B

VALORILE LUI Δp_j CALCULATE CU RELAȚIA (5) PENTRU D=100 mm; H=5 mm; n=120 rot/min; V_x=0,190 m/s

j, mm		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
j/H		0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
$\dot{\gamma}, s^{-1}$		1906,8	953,4	635,6	476	381
η, $\frac{Ns}{m^2}$	PVC $\overline{M}_{w,1}$*	5000	10000	15000	20000	25000
	$\overline{M}_{w,2}$ **	6000	12000	20000	250000	30000
Δp_j MPa	$\overline{M}w,1$ *	18,81	36,84	54	70,24	85,41
	$\overline{M}_{w,2}$ **	22,57	44,2	78	87,8	102,5

* Mw = 51000 (și pentru tabelul 1C)
** Mw = 675000

Tabelul 1C

VALORILE LUI Δp_j CALCULATE CU RELAȚIA(5) PENTRU D=100 mm;H=2 mm; n=60 rot/min; V_x=0,09534 m/s

j, mm		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
j/H		0,05	0,1	0,15	0,2	0,25
$\dot{\gamma}, s^{-1}$		1906,8	953,4	635,6	476,7	381
η, $\frac{Ns}{m^2}$	PVC $\overline{M}_{w,1}$*	5000	10000	15000	20000	25000
	$\overline{M}_{w,2}$**	6000	12000	20000	25000	30000
Δp_j MPa	$\overline{M}_{w,1}$ *	56,92	106,75	147,2	175,59	190,2
	$\overline{M}_{w,2}$**	68,3	128,1	96,26	219,48	228,24

În tabelele 1.B și 1.C sunt date rezultatele obținute pentru variația presiunii în joc pentru mai multe geometrii de canal și mai multe materiale polimerice.

Din tabelele 1.B și 1.C se observă că la aceleași reopante și respectiv aceleași valori ale viscozității materialului polimeric Δp_j cresc cu micșorarea adâncimii canalului melcului.

Sub acțiunea presiunii, cilindrul și melcul se deformează radial. Deformația cilindrului la suprafața interioară este dată de relația [4] :

$$\Delta r_{i,c}^{p} = r_{i,c}.\varepsilon_{\theta} = \frac{r_{i,c}}{E}\left[\sigma_{\theta} - \mu(\sigma_r + \sigma_z)\right] = \frac{r_{i,c}}{E}\left(\frac{\beta^2+1}{\beta^2-1} - \mu\frac{2-\beta^2}{\beta^2-1}\right) \qquad (6)$$

în care : ε_θ este deformația specifică inelară : σ_r , σ_θ, σ_z - tensiunile radială, inelară și respectiv axială ; E-modulul de elasticitate. În relația (6) s-a considerat starea tridimensională a tensiunii; se poate utiliza pentru calcule expresia, rezultând din considerarea stării biaxiale de tensiuni ($\sigma_z \approx 0$),

$$\Delta r_{i,c} = \frac{r'_{i,c}}{E}\left(\sigma_{\theta} - \mu\sigma_{\gamma}\right) = \frac{r'_{i,c}.p_j}{E}\left(\frac{\beta^2+1}{\beta^2-1} + \mu\right) \qquad (6a)$$

Din calculele efectuate s-au obținut diferențe mici (nesemnificative la utilizarea celor două relații . În continuare s-a utilizat numai relația (6).

Deformația radială a melcului sub acțiunea presiunii din joc se calculează cu cea a unui corp cilindric cu perete gros supus presiunii exterioare, cu considerarea alezajului nul (deci $R_i \approx 0$) și ca urmare $\sigma_\theta = \sigma_r = \sigma_z = -p_j$. Deformația radială a melcului la vârful spirei este dată de relația :

$$\Delta r_m^{p} = r_m.\varepsilon_{\theta} = \frac{r_m}{E}\left[\sigma_{\theta} - \mu(\sigma_r + \sigma_z)\right] = -\frac{r_m}{E}p_j(1-2\mu) \qquad (7)$$

Rezultă că jocul radial la vârful spirei se va modifica în urma acțiunii presiunii, variația jocului fiind :

$$\Delta j^{p} = \Delta r_{i,c}^{p} + \Delta r_m^{p} = \frac{p_j}{E}\left[r_{i,c}\left(\frac{\beta^2+1}{\beta^2-1} - \mu\frac{2-\beta^2}{\beta^2-1}\right) - r_m(1-2\mu)\right], \qquad (8)$$

dar $r_m = r_{i,c} - j$, în care j este jocul radial la vârful spirei; ca urmare relația (6) devine :

$$\Delta j^{p} = \frac{p_j}{E}\left[r_{i,c}\left(\frac{\beta^2+1}{\beta^2-1} - \mu\frac{2-\beta^2}{\beta^2-1}\right) + (1-2\mu)(r_{i,c} - j)\right], \qquad (9)$$

sau :

$$\Delta j^{p} = \frac{p_j.r_{i,c}}{E}.\frac{\beta^2}{\beta^2-1}(2-\mu),$$

neglijând pe j în comparație cu $r_{i,c}$ (deoarece $j << r_{i,c}$).

În plus , cilindrul și melcul suferă o deformare radială ca urmare a dilatării termice și ca urmare variația corespunzătoare a jocului radial este :

$$\Delta j^{\alpha} = r_{i,c} \cdot \alpha_c \cdot \Delta T_c - r_m \cdot \alpha_m \cdot \Delta T_m \qquad (10)$$

în care : α_c, α_m sunt coeficienți de dilatare termică liniară pentru materialul cilindrului și respectiv al melcului ; ΔT_c, ΔT_m-diferența dintre temperatura cilindrului , respectiv a melcului și temperatura de montaj T_0 (T_0=20^{0}C). În cazul în care melcul și cilindrul sunt construiți din același material cu aceeași dilatare termică și temperaturile melcului și cilindrului sunt egale , Δj^{α} va fi :

$$\Delta j^{\alpha} = \alpha \cdot j \cdot \Delta T$$

unde ΔT=T--T_0, T=T_c=T_m. În acest caz , însă, valorile deformației radiale Δj^{α} sunt de ordinul micrometrilor , motiv pentru care poate fi neglijată.

Jocul radial la vârful spirei melcului , j, se modifica sub acțiunea presiunii și temperaturii și devine :

$$j_t = j + \Delta j^{P} + \Delta j^{\alpha} \qquad (11)$$

Creșterea jocului radial va avea ca urmare o creștere a debitului de scăpări peste vârful spirei și ca urmare o micșorare a debitului mașinii. Pentru ca debitul să nu scadă din această cauză supărător, trebuie să se impună condiția :

$$j_t \leq j_a \qquad (12)$$

în care j^a este valoarea admisibilă a jocului radial.

Determinarea valorii maxime admisibile a jocului radial la vârful spirei j_a

Valoarea maximă admisibilă a jocului radial la vârful spirei se poate determina cu condiția ca debitul de scăpări peste vârful spirei, Q_S, să nu depășească o anumită valoare (maxim admisibilă). Se impune ca debitul de scăpări să fie o fracțiune din debitul total :

$$Q_S = k_S \cdot Q_V \ , \qquad (13)$$

unde k_S este un coeficient subunitar.

Debitul de scăpări Q_S, se poate determina aproximând curgerea peste vârful spirei prin cea într-un ajutaj cu fanta lată, cu considerarea comportării newtoniene a topiturii, cu relația [5] :

$$Q_S = \frac{\pi \cdot D \cdot j^3 \cdot \Delta P_S}{12\,\eta\ s} E_S \qquad (14)$$

în care :

$$\Delta P_S = \frac{\text{variația totală de presiune}}{\text{numărul de spire}} \ ;$$

E_S - factorul de excentricitate (E_S=1) pentru un melc perfect centrat;E_S=2,5 pentru melc ce atinge suprafața cilindrului;pentru întregul melc se poate lua E_S≈1,2;η- viscozitatea aparentă în joc ; s-lățimea spirei melcului . Pentru acest calcul se va considera zona de capăt a melcului.

Din relația (13) și (14) rezultă :

$$j_a = \sqrt[3]{\frac{12.\eta.s.k_s Q_v}{\pi.D.\Delta P_S \cdot E_S}} \qquad (15)$$

În relația (15) considerând s/D = 0,1 și E_S =1,2, rezultă :

$$j_a = 0{,}6828\sqrt[3]{\frac{\eta.k_s.Q_v}{\Delta P_S}}. \qquad (16)$$

Din relația (16) se observă că j_a nu depinde de diametru ; j_a scade cu scăderea viscozității , deci se impune respectarea unor toleranțe strânse de dimensiune (diametrului) în zona de capăt a melcului unde viscozitatea este mică și deci j_a este mai mic(sau după zona de omogenizare intensivă). Din relația (15) se observă că

abaterea de la concentricitate a melcului devine importantă, deoarece E_S poate varia între 1 și 2,5 , ceea ce implică o micșorare a lui j_a de 1,35 ori.Evident că devine importantă din acest motiv și abaterea de la circularitate a secțiunilor cilindrului și respectiv melcului.

În figura 2.A este prezentată variația lui j_a cu k_S pentru o polietilenă având ρ_{20^o} =920 kg/m^3, în cazul realizării unui debit volumic Q_V = 2,137 x 10^{-5} m^3/s (Q_G =60 kg/h). Se observă că pentru k_S = 0,01 (respectiv debit de scăpări egal cu 1% din debitul total) se obțin în lungul melcului valori ale lui j_a cuprinse între 0,58 mm în zona unde temperaturile sunt mai coborâte și 0,44 mm la T~ 200°C (temperatura obișnuită de extrudere pentru PE).

În figurile 2B, 2C, 2D sunt prezentate curbele de variație ale lui j_a cu k_S în cazul prelucrării PVC, la mai multe valori ale debitului și ΔP_S =1MPa/spiră.

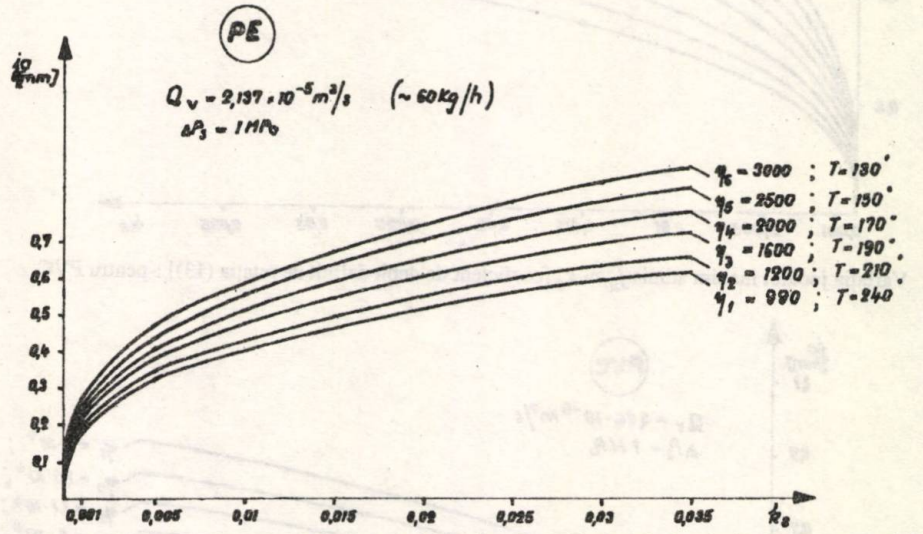


Fig.2.A. Variația jocului maxim admis j_a cu k_S [coeficient de debit definit de relația (13)] :- pentru PE

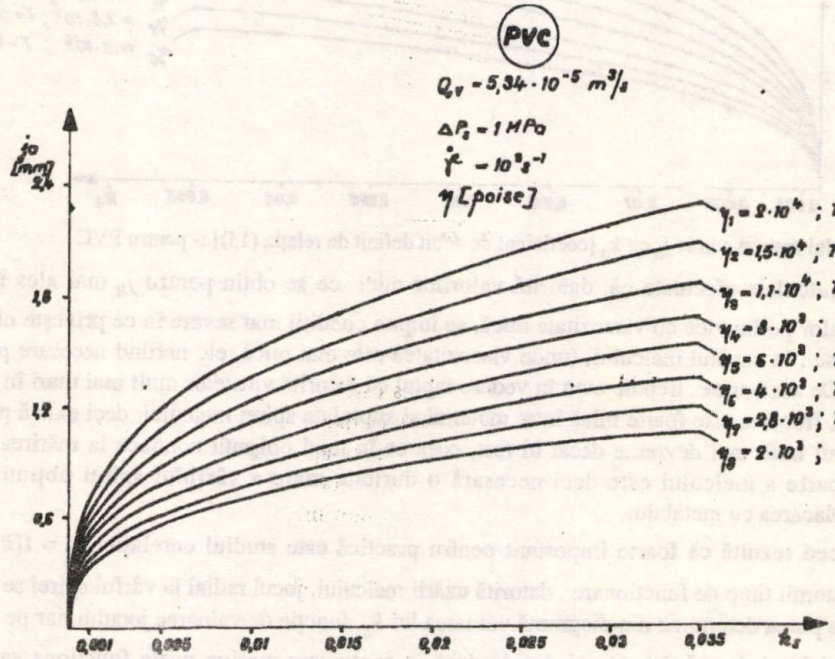


Fig.2.B. Variația jocului maxim admis j_a cu k_S [coeficient de debit definit de relația (13)] :-pentru PVC

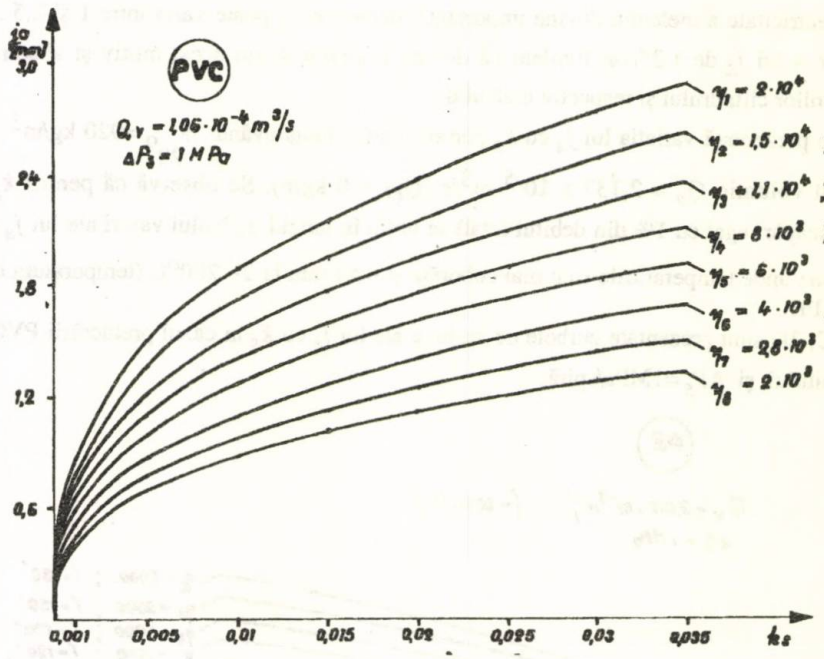


Fig.2.C. Variația jocului maxim admis j_a cu k_S [coeficient de debit definit de relația (13)] :-pentru PVC

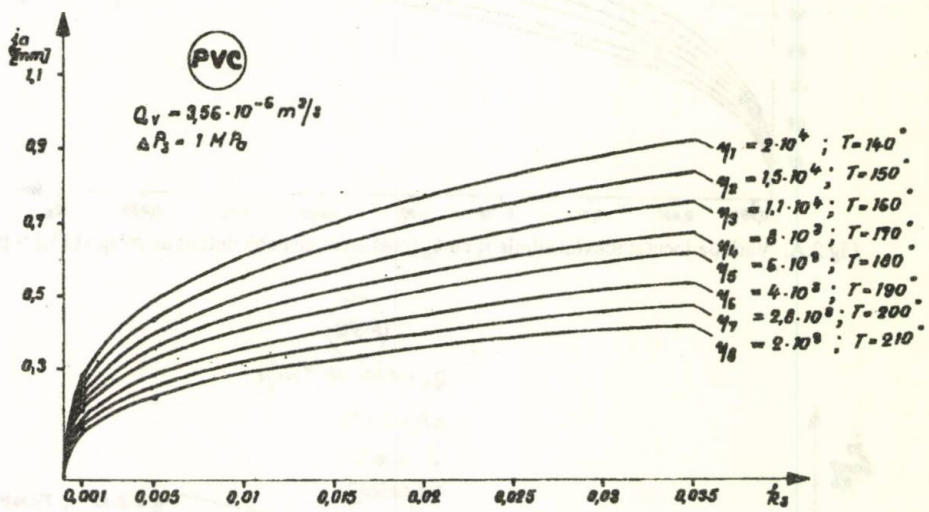


Fig.2.D. Variația jocului maxim admis j_a cu k_S [coeficient de debit definit de relația (13)] :- pentru PVC

Se observă din calculele efectuate că, datorită valorilor mici ce se obțin pentru j_a mai ales în cazul prelucrării materialelor polimerice cu viscozitate mică, se impun condiții mai severe în ce privește obținerea unor toleranțe strânse , la capătul melcului, (unde viscozitatea este mai mică, ele nefiind necesare pe restul lungimii acestuia). De asemenea , trebuie avut în vedere faptul că datorită vitezelor mult mai mari în joc față de canalul melcului, frecarea este foarte mică între material și suprafața spirei melcului, deci există pericolul uzării spirei melcului mult mai devreme decât în rest, ceea ce în mod obișnuit conduce la mărirea jocului radial. Pe ultima parte a melcului este deci necesară o duritate mare a vârfului spirei obținută prin iononitrurarea sau placarea cu metal dur.

Din cele ce preced rezultă că foarte important pentru practică este studiul corelației $j_a = f[k_S \cdot \eta(T)]$, deoarece după un anumit timp de funcționare , datorită uzării melcului, jocul radial la vârful spirei se va mări considerabil și se va putea determina din diagramă valoarea lui k_S, funcție de valoarea jocului, iar pe baza lui k_S se poate stabili debitul de scăpări, Q_S, și decide dacă în continuare mașina poate funcționa sau nu, la gradul de uzură în care se află, sau se recomandă remedierea situației.

Din relațiile (11) și (12) rezultă că se impune condiția :

$$\Delta j^{p} + \Delta j^{\alpha} \leq j_a - j = \Delta j_a \tag{17}$$

Înlocuind în relația (17) expresiile pentru Δj^{p} și Δj^{α} se obține β'_{min} determinat de condiția de rigiditate a cilindrului,care este :

$$\beta'_{min} = \sqrt{\frac{A}{A-1}} \tag{18}$$

în care :

$$A = [\Delta j_a - r_{i,c}(\alpha_c \Delta T_c - \alpha_m \Delta T_m) - j\alpha_m \Delta T_m] \frac{E}{p_j r_{i,c}(2-\mu)} \tag{19}$$

sau neglijând Δj^{α} rezultă :

$$\beta'_{min} = \sqrt{\frac{A_1}{A_1 - 1}} \tag{20}$$

în care :

$$A_1 = \frac{\Delta j_a \cdot E}{(2-\mu) p\, r_{i,c}} \tag{21}$$

Calculul lui β'_{min} cu relația (20)

Se determină în continuare valoarea lui β'_{min} cu relația (20) pentru două dimensiuni diferite ale cilindrului și respectiv ale jocului radial la vârful spirei, considerând ca parametru presiunea în joc p_j.

Cazul 1 - Date : $r_{i,c} = 45 \cdot 10^{-3}$m; $\Delta j_a \approx j = 0{,}25 \cdot 10^{-3}$m; $E^{200} = 1{,}96 \cdot 10^{5}$ MPa; $\mu = 0{,}3$

Rezultatele obținute sunt trecute în tabelul 2A în care s este grosimea peretelui cilindrului.

Cazul 2 - Date : $r_{i,c} = 0{,}150$m; $\Delta j_a \sim j = 0{,}4$mm; E , μ ca în cazul precedent.

Rezultatele obținute sunt trecute în tabelul 2B.

Tabelul 2A

VALORILE LUI β'_{min} CALCULATE CU RELAȚIA (20) PENTRU DATELE CORESPUNZĂTOARE CAZULUI 1

p_j, MPa	10	40	50	60
β'_{min}	1,008	1,033	1,041	1,05
s, mm	0,35	1,5	1,9	2,3

Tabelul 2B

VALORILE LUI β'_{min} CALCULATE CU RELAȚIA (20) PENTRU DATELE CORESPUNZĂTOARE CAZULUI 2

p_j, MPa	10	20	30	40	50	60
β'_{min}	1,02	1,034	1,053	1,072	1,093	1,115
s, mm	3	5,1	7,9	10,8	13,9	17,2

Se observă că în cazul cilindrilor cu rază interioară mică valorile β'_{min} sunt foarte mici, ele conducând la grosimi de perete foarte mici ; la cilindri cu raza interioară mare se obțin valori β'_{min} mai mari și corespunzător valori mai mari pentru grosimea de perete. În general însă rigiditatea cilindrică nu reprezintă o problemă.

Calculul lui β'_{min} cu relația (18)

Cazul 1. Date : $\Delta j_a = j = 0{,}25 \cdot 10^{-3}$m; $r_{i,c} = 85/2 \times 10^{-3}$m; $\alpha_c = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ grd^{-1};

$\Delta T_c = 180$ grd; $\alpha_m = 1{,}25 \cdot 10^{-5}$ grd^{-1}; $\Delta T_m = 175$grd

$\mu = 0{,}3$

Cazul 2. - se modifică din valorile precedente doar $r_{i,c} = 0{,}150$ m și $j = 0{,}4 \cdot 10^{-3}$m.

Din calculele efectuate s-au obținut practic aceleași valori ale grosimii de perete a cilindrului cu cele obținute cu relația simplificată (modificarea fiind de ordinul sutimilor și respectiv zecimilor de milimetru).

Rezultă că valoarea practică pentru calculul lui β'_{min} are numai relația (20).

Concluzii

Din cele prezentate se poate observa influența semnificativă a rigidității inelare a cilindrului mașinilor de extrudere asupra grosimii peretelui în special în cazul prelucrării topiturilor de viscozitate ridicată. Se prezintă un mod de abordare original al problemei vizând determinarea presiunii în jocul radial de la vârful spirei melcului, stabilirea valorii maxime admisibile a jocului radial la vârful spirei, precum și dimensionarea, din condiția de rigiditate inelară, a grosimii peretelui cilindrului. Sunt prezentate și câteva exemple numerice , care ilustrează utilitatea relațiilor deduse.

Bibliografie

1. JINESCU,V.V., Teză de doctorat, IPB, 1971
2. TEODORESCU,N., Teză de doctorat, IPB, 1993
3. CONSTANTINESCU,V.N., NICA,A. și PASCOVICI,M., s.a., Lagăre cu alunecare, Ed. Tehnică, București, 1980
4. RENERT,M., Calculul și construcția utilajului chimic, vol.I, Ed.Didactică și Pedagogică., București, 1971, p.285
5. TADMOR,Z. și KLEIN, I., Engineering principles of Plasticating Extrusion, Van Nostrad Reynhold comp., 1970

Intrat în redacție : 7.XI.1993

ELENA HOPÎRTEAN
VIORICA COSMA

Electrodul membrană Cd^{2+}- selectiv, EMIS-Cd

III. Aplicații analitice

C.Z.: 541.135.5

This paper presents a study on the utilization of the indigenous EMIS-Cd electrode, by the known potentometric techniques (i.e. direct potentiometry, standard addition and potentiometric titration), for determining the Cd^{2+} concentration in the samples to be analysed. The results got by the abovementioned techniques are presented in comparison with those obtained by atomic adsorpbtion spectrometry and technical indication titration.
The results obtained in the Cd determination by potentiomatric methods, using Cd^{2+} - selective membrane electrode, were good as compared to those got by atomic adsorpbtion spectrometry. The best results were got by potentiometric titration.

EMIS-urile au o largă aplicabilitate în industrie, agricultură, în controlul poluării mediului, precum și în efectuarea unor studii fizico-chimice, echilibre cinetice în soluție, determinarea unor constante de formare a complecșilor în studii de toxicitate.

Pentru ca un electrod membrană ion-selectiv(EMIS) să fie corespunzător în utilizarea lui în cercetare și aplicații industriale, acesta trebuie să fie selectiv, cu potențial de electrod stabil, ușor de regenerat, cu rezistență electrică internă cât mai coborâtă, timp de răspuns mic și un domeniu de răspuns nernstian cât mai larg.

Tehnicile de măsurare întâlnite sunt : potențiometria directă, adiția simplă, dublă și multiplă, titrări potențiometrice, analiza în flux continuu și discontinuu (analizoarele automate).

Prin potențiometrie directă, EMIS-Cd a fost utilizat pentru determinarea cianurilor din băile de cianurare [1] și urină [2].

EMIS-Cd a fost utilizat pentru determinarea azotaților și sulfaților din îngrășăminte [3,4] a sulfului în ape, în chimicale a Fe^{+}[5] a cloranfenicolului în industria medicamentelor.

Este semnalată de asemenea, folosirea EMIS-Cd în analiza apelor reziduale din metalurgie, de la fabricarea tuburilor cinescop, sau a Cd^{2+} din apele naturale [7].

Sunt întâlnite în literatură titrările complexometrice ale Cd^{2+} și ale altor cationi cu NTA, EDTA,8-hidroxichinolină în tampon acetic la *p*H = 4,7, malonat (*p*H=6,5), tampon amoniacal (*p*H=10) sau borax (*p*H=9) [8].

Cd^{2+} poate fi extras selectiv din produsele naturale cu ditizonă în soluții puternic alcaline și apoi reextras într-un acid mineral și titrat după ajustarea *p*H-lui în prezența EMIS-Cd [8].

EMIS-Cd a fost utilizat și în titrări în medii neapoase [8,9].

În lucrarea de față se prezintă un studiu privind utilizarea electrodului EMIS-Cd indigen [10,11] prin tehnicile potențiometrice cunoscute: potențiometrie directă, metoda adiției standard și titrare potențiometrică.

La baza acestor tehnici stă dependența dintre potențialul electrodului și concentrația ionului de Cd^{2+}.

Dr.chim. ELENA HOPÎRTEAN, chim. VIORICA COSMA, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

Partea experimentală

Soluții utilizate :S-au preparat soluții de azotat de cadmiu de concentrație 10^{-1} - 10^{-6}M având I=0,32; soluție de azotat de potasiu 0,32 M(ajustor de forță ionică) soluție tampon acetic (0,2 M în CH_3COOH și 0,2 M în CH_3COONa) de *p*H= 4,7; soluție tampon amoniacal *p*H = 10 (NH_4Cl + NH_4OH).

Aparatură utilizată : Determinările s-au efectuat cu un *p*H/mV metru *p*H=100 utilizând electrodul EMIS-Cd și electrodul de referință cu dublă joncțiune (RAD). Măsurătorile s-au făcut la temperatura camerei sub agitare continuă (agitator magnetic).

Rezultate și discuții

Pentru determinarea prin potențiometrie directă s-a stabilit curba de calibrare E-pC pe un set de soluții etalon, care acoperă întreg domeniul liniar de măsură al electrodului (10^{-1} - 10^{-6}M Cd^{2+}).Setul de soluții de calibrare s-a realizat dintr-o soluție de Cd^{2+} 10^{-1}M(standardizată prin titrare cu EDTA și indicare chimică la *p*H-ul de 4,7 prin diluții succesive păstrând *p*H-ul de 4,7 și J = 0,3.

Curba de calibrare prezentată în figura 1 s-a obținut prin măsurarea potențialului electrodului în soluțiile de calibrare și reprezintă media valorilor de potențial obținute din trei repetiții.

S-au calculat statistic parametrii curbei de calibrare, E_o, și respectiv b. Folosind ecuația curbei de calibrare :

$$E = E_0 + b \log C_i \qquad (1)$$

în care se introduc valorile de potențial măsurate în probele de analizat și se calculează concentrația de Cd^{2+} cu relația:

$$[Cd^{2+}] = 10^{\frac{E-E_0}{b}} \qquad (2)$$

Pe baza relației (2) și utilizând valorile de potențial măsurate în trei probe de soluții necunocute, respectiv E_1= -184 mV,E_2=-154 mVși E_3=-128 mV s-au obținut concentrațiile : 0,021 mg Cd^{2+}/ml, 0,2420 mg Cd^{2+}/ml și respectiv 2,0000 mg Cd^{2+}/ml. Se menționează că s-au obținut practic aceleași valori pe baza graficului curbei de calibrare (fig.1).

Calitatea rezultatelor obținute prin potențiometrie directă este decisiv determinată de stabilitatea curbei de calibrare. Dacă această cerință nu este pe deplin îndeplinită, sau în cazul concentrațiilor scăzute, se recurge la o altă tehnică potențiometrică și anume metoda adaosului cunoscut (adiția standard).

Metoda adaosului cunoscut constă în măsurarea potențialului electrodului într-o probă de volum definit, la care se adaugă volume mici din soluția standard (concentrație cunoscută mult mai mare decât a probei de analizat) [7].

Metoda adaosului cunoscut s-a aplicat pe două probe de V_0=25 ml de concentrație diferită ,C_0, cărora li s-au făcut adaosuri cunoscute din soluțiile standardizate de Cd^{2+} de C_s=10^{-3}M și respectiv C_s=10^{-1}M.

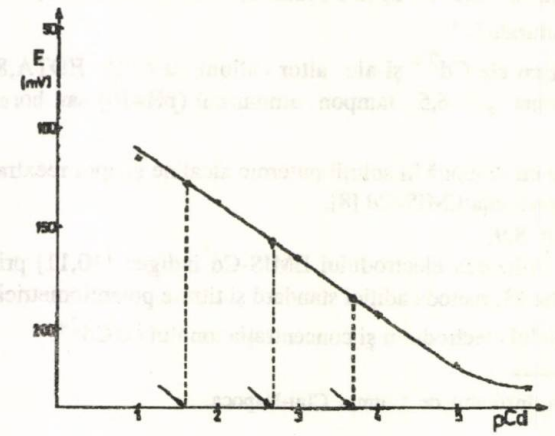


Fig.1. x- potențialul electrodului în soluții de calibrare ; 0 potențialul electrodului în soluțiile de analizat

Tabelul 1

REZULTATELE OBȚINUTE PRIN METODA ADAOSULUI CUNOSCUT

V_s Soluție standard $C_s = 10^{-3}$M, ml	E, mV	C_0, M	V_s soluție standard $C_s = 10^{-1}$ M, ml	E, mV	C_0, M
0,1	2,36	$1,75.10^{-5}$	0,1	3,22	$1,24.10^{-3}$
0,2	6,03	$1,16.10^{-5}$	0,2	6,15	$1,13.10^{-3}$
0,3	8,03	$1,19.10^{-5}$	0,3	8,25	$1,14.10^{-3}$
0,4	9,86	$1,18.10^{-5}$	0,4	9,93	$1,16.10^{-3}$
0,5	11,56	$1,15.10^{-5}$	0,5	11,56	$1,15.10^{-3}$
0,6	12,76	$1,17.10^{-5}$	0,6	12,93	$1,15.10^{-3}$
0,7	13,85	$1,19.10^{-5}$	0,7	13,87	$1,16.10^{-3}$
0,8	15,55	$1,12.10^{-5}$	0,8	14,83	$1,16.10^{-3}$

Folosind relația :

$$C_0 = \frac{C_s V_s}{Z(V_0+V_s) - V_0} \qquad (3)$$

unde :

C_s este concentrația standardului ; V_s - volumul standardului; C_0 - concentrația probei ; V_0 - volumul probei ; Z - anti log $\frac{E_2 - E_1}{b} = \frac{E}{b}$; E_1 - potențialul în soluția fără adaos de Cd^{2+}; E_2 - potențialul în soluția cu adaos de Cd^{2+} ; b - panta electrodului mV/pCd, se poate calcula concentrația probei necunoscute.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

Se constată că un adaos de 0,1 ml duce la obținerea unor rezultate anormale pe ambele nivele de concentrație. Începând de la un adaos de 0,2 ml concentrațiile C_0 calculate cu relația (3) sunt practic aceleași, indiferent de volumul de standard adăugat și că acestea nu diferă semnificativ de concentrația probei determinată prin spectrometrie de absorbție atomică.

Titrările potențiometrice au la bază o diversitate de reacții chimice, deci pot fi determinate o serie de specii chimice. Informația analitică în acest caz este dedusă din variația potențialului electrodului și nu dintr-o valoare absolută de potențial. Aceasta face ca aria de aplicabilitate să fie mult mai extinsă , iar precizia determinării să fie superioară potențiometriei directe.

Titrările potențiometrice s-au efectuat la *p*H =4,7 și *p*H = 10, titrându-se Cd^{2+} cu EDTA cu o soluție standardizată de Cd^{2+} în prezența cuplului de electrozi EMIS-Cd + RAD. Curbele de titrare sunt prezentate în figura 2.

Rezultă o comportare mai bună a electrodului TAA^{250} cu un salt de potențial la echivalență de un minim 100 mV.

Titrările potențiometrice s-au efectuat pe trei nivele de concentrații și anume 1.10^{-3}M, $4,5.10^{-3}$M și respectiv $4,5.10^{-4}$M, pe fiecare nivel de concentrație s-au efectuat trei titrări succesive obținându-se 1,116 mg Cd^{2+}/ml, 0,5057 mg Cd^{2+}/ml și respectiv 0,05058 mg Cd^{2+}/ml. Volumele de echivalență s-au calculat cu metoda Hahn-Weiler[12] și aceste volume sunt practic identice în cadrul aceluiași nivel de concentrație.

Concentrațiile prezentate au fost calculate cu media volumelor de echivalență.

Rezultatele studiului privind utilizarea EMIS-Cd în titrările potențiometrice sunt prezentate în tabelul 2 comparativ cu cele obținute prin spectroscopie de adsorbție atomică.

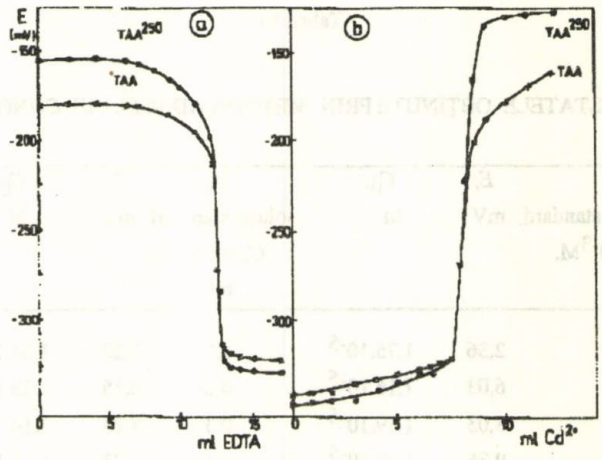


Fig.2. Titrări potențiometrice utilizând electrozii TAA și TAA^{250} :
a - titrarea Cd^{2+} 5.10^{-2}M cu EDTA 5.10^{-2}M, *p*H=10 ; *b* - titrarea EDTA 5.10^{-2}M cu Cd^{2+} 5.10^{-2}M, *p*H=10.

Tabelul 2

REZULTATELE OBȚINUTE PRIN TEHNICILE POTENȚIOMETRICE COMPARATIV CU CELE OBȚINUTE PRIN SPECTROMETRIA DE ADSORBȚIE ATOMICĂ (SAA)

Nr. crt.	Metoda utilizată	Cd^{2+} * mg/ml real	Cd^{2+} mg/ml găsit	Cd^{2+} mg/ml SAA
1	Potențiometrie directă	0,0228	0,0218	0,0280
		0,2287	0,2420	0,2262
		2,2870	2,000	1,8751
2	Adaos cunoscut	0,00112	0,00130	0,00122
		0,1124	0,1270	0,1258
3	Titrare potențiometrică	0,05058	0,0506	0,0499
		0,5058	0,5057	0,4999
		1,1180	1,1160	1,0992

* prin cântărire la balanța analitică și confirmat prin titrare cu indicare chimică

Concluzii

S-au obținut rezultate bune la determinarea Cd^{2+} cu electrodul membrană Cd^{2+} - selectiv prin tehnicile potențiometrice menționate, comparativ cu determinarea Cd^{2+} prin spectrometrie de adsorbție atomică. Deci electrodul EMIS-Cd poate fi utilizat cu succes în determinarea Cd^{2+} prin tehnicile potențiometrice cunoscute.

Bibliografie

1. FRANT,M.S., Plating,**58**, 1971, p.686
2. JIZUKA,A.Y.,YASAKI,T.,OHASHI,K.,YAKOTA,Y., MATSUZAWA,A. și KATO,M.,J.Dent.Health, **23**,1973, p.182
3. NASSAN,S.S.M., Talanta, **28**, 1981, p.89
4. CHAKRABARTI,D. și ADAMS,F., Fresenius Z.Anal.Chem., **289**, 1979, p.397
5. CHAKRABARTI,D. și ADAMS,F., Anal.Chim.Acta,**109**,1979,p.307
6. STELLA,R.,GANZERLI,M.T.VALENTINI și BORRONI,P.A., Ion Selective Electrodes al 4-lea Simpozion Matrafured,1984
7. ZHANG ZONG-RANG,WU Xa-QING și Lu HONG-Xu în Ion-Selective Electrodes, al 4-lea Simpozion Mátrafüred, 1984
8. BRAND,M.J., MILITELLO,J.J. și RECHNITZ,G.A., Anal Lett.,**2** , 1969, p.523
9. MASCINI,M. și LIBERTI,A., Anal.Chim.Acta., **64**, 1973, p.63
10. HOPÎRTEAN,E. și COSMA,V., Rev.Chim.(București), **45**, nr.1, 1994, p.64
11. LINGNER,H., HOPÎRTEAN,E., HORN,M. și COSMA,V., Brevet Ro nr.87517 din 26 febr. 1985
12. HAHN,F.L. și WEILLER,G., Z.Analyst. Chem., **69**, 1926, p.417

Intrat în redacție : 8 V 1991

scurte comunicări

GHEORGHE POPESCU, AURORA POPESCU

Valorificarea soluțiilor reziduale de la neutralizarea clorului

În instalațiile clorosodice în diferite operații ale procesului tehnologic apar disponibilități de clor rezidual la concentrații și debite variabile, ce nu se pot folosi la fabricarea hipocloriților din cauza dificultăților de menținere a regimului termic.

Pentru reținerea clorului din aceste gaze se cunoaște un procedeu de absorbție în tetraclorură de carbon urmată de o fază de desorbție cu recuperarea clorului concentrat [1,2].

Reținerea clorului în cloroform , clorură de sulfuril sau clorură de staniu, cu toate că sunt menționate în literatură, nu sunt metode cu aplicații industriale[3].

Procedeele chimice de reținere a clorului din gaze utilizează hidroxidul de sodiu, hidroxidul de calciu sau carbonatul de sodiu. Cu toate că este cel mai scump, procedeul de neutralizare cu hidroxid de sodiu este cel mai eficient și mai sigur, date fiind măsurile, ce trebuiesc luate pentru evitarea poluării atmosferei cu clor.

În instalațiile de electroliză de mare capacitate, care au ca auxiliare instalații de neutralizare a clorului cu hidroxid de sodiu sub regim termic necontrolat, apar ca reziduuri soluțiile după neutralizare. Aceste soluții conțin clor activ în concentrații de 50-120 g/l și clorură de sodiu în concentrație mare, fiind improprii pentru utilizarea ca hipoclorit de sodiu, în plus punând mari probleme de poluare a apelor.

Lucrarea de față descrie un procedeu pentru valorificarea acestor soluții reziduale sub forma soluției de hipoclorit de sodiu calitativ corespunzătoare normelor de livrare [4,5].

Partea experimentală

Schema de principiu pentru valorificarea acestor soluții este cea din figura 1. S-a lucrat cu soluții reziduale rezultate din instalații industriale de neutralizare a clorului. În faza de amestecare și răcire la 20 - 25°C soluțiile au fost tratate cu leșie caustică 48 - 50% obținută în instalația de electroliză. Leșia caustică se adaugă, astfel încât să ducă la obținerea după faza de clorurare a unei soluții de hipoclorit cu un conținut de 180-190 g/l clor activ. După faza de amestecare soluția s-a clorurat prin barbotare de clor menținând temperatura la maximum 35°C. După clorurare până la 10 - 15 g/l NaOH, soluția de hipoclorit cu un conținut de 180- 190 g/l clor activ s-a decantat separând sarea și s-a diluat cu apă demineralizată până la un conținut de clor activ de 150 - 160 g/l în scopul creșterii stabilității chimice. Soluția de hipoclorit obținută conține clorură de sodiu sub 1 % și clor activ peste 12,5 %, putându-se livra ca produs finit.

Sarea separată s-a dizolvat obținând saramură concentrată, care s-a reintrodus în linia tehnologică de electroliză cu catod de mercur la faza de declorurare saramură. Lucrarea s-a efectuat în prima etapă la faza de laborator, iar apoi la scară industrială, rezultatele obținute confirmând posibilitatea realizării procesului.

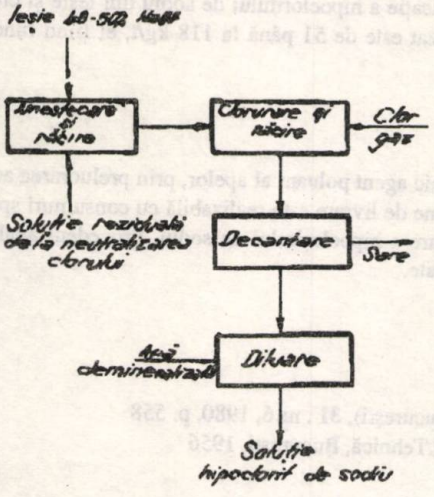


Fig.1.

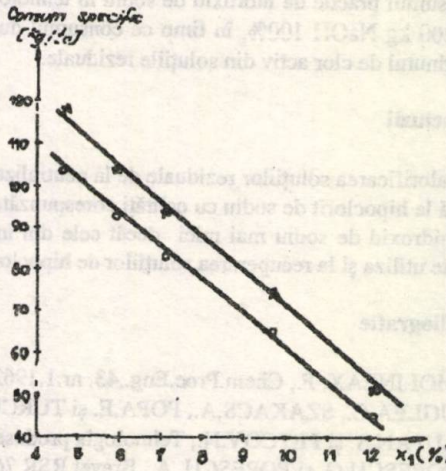


Fig.2.

Ing. GHEORGHE POPESCU, ing.AURORA POPESCU, SOCER-S.R.L., Rm.Vâlcea

Tabelul 1

REZULTATELE EXPERIMENTĂRILOR PRIVIND VALORIFICAREA SOLUȚIILOR REZIDUALE DE LA NEUTRALIZAREA CLORULUI

Experimentarea (șarja)	Soluția reziduală inițială					Soluția după amestecare			Soluția după clorurare și separare sare				Soluția de hipoclorit după diluare				
	d, g/cm³	clor activ, % (x_1)	NaOH % (x_2)	Na_2CO_3 %	NaCl % în clor	Clor activ %	NaOH %	d, g/cm³	clor activ, %	NaOH %	NaCl, % (în clor)	d, g/cm³	clor activ, %	NaOH %	NaCl % (în clor)	Na_2CO_3 %
1.	1,25	12,10	0,84	0,30	4,70	11,0	6,72	1,30	16,10	0,96	0,40	1,24	12,65	0,82	0,32	0,21
2.	1,25	9,71	0,86	0.16	4,21	9,59	10,05	1,28	14,37	1,28	0,86	1,24	12,55	1,21	0,74	0,25
3.	1,27	7,05	2,06	0,70	6,91	4,95	13,29	1,29	14,81	1,36	0,82	1,25	13,20	1,24	0,54	0,60
4.	1,24	5,89	2,96	0,34	6,19	5,05	14,20	1,28	14,50	1,07	0,63	1,26	12,73	0,87	0,41	0,18
5.	1,24	4,63	2,0	0,50	8,15	3,55	14,9	1,29	14,80	1,12	0,62	1,25	12,80	0,85	0,50	0,25

Rezultate și discuții

În tabelul 1 se dau rezultatele celor mai reprezentative experimentări în care soluțiile reziduale au conținut de clor activ între 4,63% și 12,1%, iar alcalinitatea între 0,84 și 2,96%. În afară de șarja 1 toate celelalte conțin sare în suspensie. Dozarea leșiei concentrate la faza de amestecare a fost controlată prin analiza conținutului de hidroxid de sodiu, acesta fiind prestabilit funcție de concentrația în clor activ (x_1) și hidroxid de sodiu(x_2) din soluția reziduală inițială. Stabilirea valorii concentrației hidroxidului de sodiu după faza de amestecare (x_3) s-a făcut cu relația (1) :

$$x_3 = \frac{206{,}6\,C - x_1 C - 206{,}6\,x_2}{0{,}844\,C - 0{,}844\,x_2 - x_1}\ ,\ g/l \qquad (1)$$

în care : C reprezintă concentrația leșiei dozate în g/l.

Concentrațiile x_1 și x_2 sunt exprimate în g/l. Relația (1) a fost verificată cu bune rezultate în experimentările efectuate, datele calculate fiind în corelație cu cele experimentale.Valoarea x_3 devine un parametru de control al procesului de amestecare.

În ceea ce privește conținutul de clorură de sodiu(exprimat în clor din soluția de hipoclorit după faza de clorurare) el este sub valoarea maximă de 1,5 % și scade la faza de diluare.

Pornind de la rezultatele experimentale s-a stabilit consumul specific de hidroxid de sodiu pe tona de hipoclorit (fig.2). Consumul practic de hidroxid de sodiu în tehnologia actuală de fabricație a hipocloritului de sodiu din leșie și clor este de 200 kg NaOH 100%, în timp ce consumul după procedeul analizat este de 51 până la 118 kg/t, el fiind funcție de conținutul de clor activ din soluțiile reziduale.

Concluzii

Valorificarea soluțiilor reziduale de la neutralizarea clorului, puternic agent poluant al apelor, prin prelucrarea acestora până la hipoclorit de sodiu cu calități corespunzătoare actualelor norme de livrare este realizabilă cu consumuri specifice de hidroxid de sodiu mai mici decât cele din instalațiile de fabricare a hipocloritului de sodiu. Procedeul analizat se poate utiliza și la recuperarea soluțiilor de hipoclorit de sodiu depreciate.

Bibliografie

1. MOLINEAX, F., Chem.Proc.Eng.,**43**, nr.1,1962, p.67
2. UGLEA,C., SZAKACS,A., POPA,E. și TURCU,A., Rev.Chim.(București), **31** , nr.6, 1980, p. 558
3. LUPAN,S. și PETCOV,N., Tehnologia produselor clorosodice, Ed.Tehnică, București, 1956
4. POPESCU,G. și POPESCU, A., Brevet RSR 76220/1981
5. x x x - STAS 918/1983

Intrat în redacție :28 X 1991

BIOTEHNOLOGIE

Fosile biochimice VI

Formarea compușilor cu structuri mixte implică, așa cum deja am arătat, mobilizarea mecanismelor caracteristice sintezei fiecărei părți.

Acest lucru este uneori posibil în mod simplu, prin însumarea a două lanțuri de reacție. O asemenea situație reprezintă cea mai puțin complicată realitate. Dar ea se întâlnește destul de rar. De obicei lucrurile sunt ceva mai complicate, existând uneori anumite reveniri ale uneia dintre structurile grefate la calea metabolică originară. Există și ceea ce într-un mod mai plastic am numi cazul temei cu variațiuni. Cele două situații nu sunt întotdeauna ușor de separat, delimitarea lor cerând cercetări aprofundate care în prezent încă nu au fost făcute.

Un asemenea caz este cazul compușilor(I)-auroglaucina și (II)-flavoglaucina(fig.1), ambii izolați din *Aspergillus glaucus*. Examinarea atentă a structurii acestor compuși sugerează pentru sinteza lor, atâta timp cât ne referim la partea comună a structurii lor,un mecanism în trei etape:

a) O primă etapă sintetică de tip aciloinic. În cursul acestei etape este sintetizată structura *o*-alchil salicilică. După cum se poate constata cu multă ușurință, această etapă necesită participarea a 7 unități CH_3CO-S-CoA. Sensul procesului de policondensare este de la catena alchilică spre grupara -CHO care se formează printr-un proces reducător:-CO-S-CoA+ 2[H]→ -CHO + CoA-SH. În figura 1 se va observa formula C.L.

b) O a doua etapă hidroxilantă prin care se va introduce gruparea -OH în poziția orto față de catena alchilică și în poziția para față de prima grupare -OH. Acest proces este prin urmare un proces chinogen deoarece face posibilă formarea unei structuri para-benzo-chinonice. Ar fi bine să se rețină faptul că posibilitatea para-chinonizării este un element concurențial (cel puțin ca potențial de reacție) în raport cu structura salicilică, ea însăși structură chinogenă dar de un tip cu totul special (*o*-chino-hidroxi-metanic). Asupra necesității atenuării acestei direcții de reacție se va reveni mai târziu.

c) O etapă clasică izoprenilantă cu amplasament caracteristic al radicalului izopentenil în poziția orto în raport cu cea mai apropiată grupă -OH. De astfel poziția meta față de cealaltă grupă oxidril pledează pentru caracterul mai recent al acelei grupe ca și pentru rolul său mai puțin important în orientarea substituției.Înainte de a face orice altă considerație asupra structurii acestor compuși trebuie să precizăm poziția lor structurală de fosilă biochimică. Aceasta derivă din faptul că acești compuși alchil-hidrochinonici au grefat un radical izopentenil. Dacă ar fi avut loc un proces de

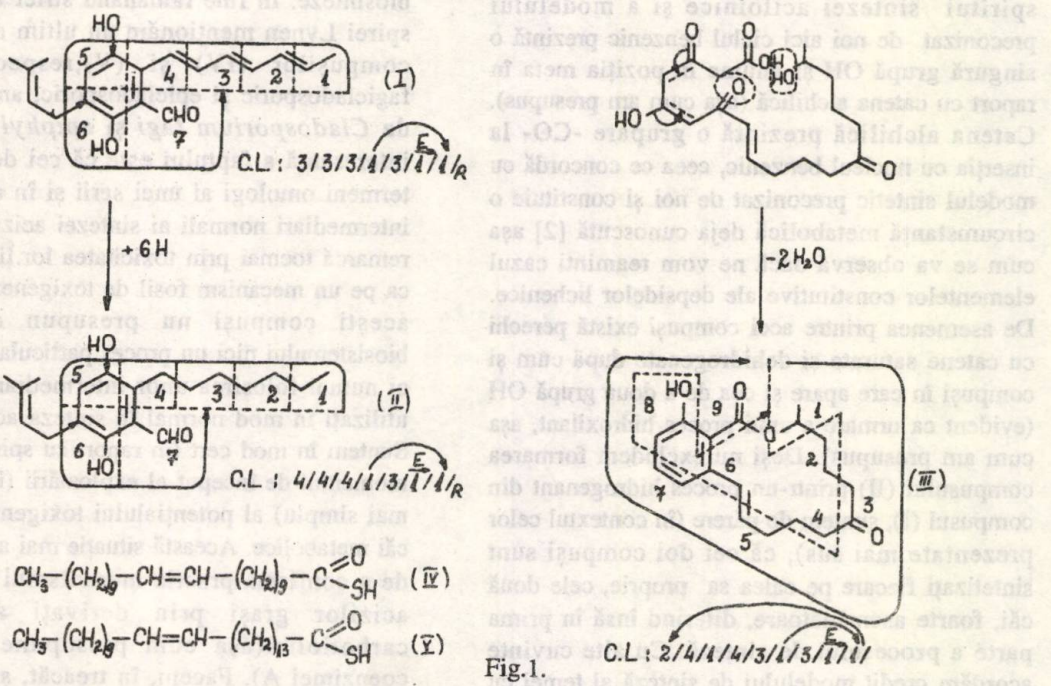


Fig.1.

elongație poliizoprenică, drumul strămoșilor vitaminei K și al compușilor înrudiți ar fi fost ușor de recunoscut. Acesta este un moment de incertitudine metabolică în care tendința este incipientă. Ceea ce o anulează este rolul antibiotic al acestor compuși care sunt, ambii, toxine puternice. Nu este exclus faptul că această puternică toxicitate să fie corelată cu aceste apropieri structurale cu grupul substanțelor din familia vitaminei K. În acest sens ar trebui reținut faptul că prezența catenei alchilice saturate și a celei dehidrogenate amintește cazul tocoferolilor (tocoferoli și tocotrienoli) chiar și prin numărul de legături duble (trei) dar, bineânțeles altfel distribuite. S-ar putea spune că izolate și substituite cu o grupare CH_3 - legăturile duble au efect probiotic în timp ce nesubstituite și conjugate determină un efect toxic. În privința plastochinonelor, ubichinonelor și vitaminei K, cei doi compuși prezintă similitudinea strucurală - CH_3/-CHO (mai ales dacă ținem seama de formarea reducătoare a grupei -CHO care în multe situații ,deja cunoscute, trece în -CH_2-OH și apoi în -CH_3). Această similitudine nu este singura, gruparea izopentenil putând fi cu ușurință adusă în situația de a închide un ciclu de șase, edificând o structură metil-dihidronaftalinică.

Revenind la mecanismul sintezei acestor compuși în prezent se cunosc și alți compuși înrudiți sintetizați de *Aspergillus glaucus* și care de fapt reprezintă etape abandonate ale sintezei celor doi compuși prezentați. Pentru unii dintre ei[1] în spiritul sintezei aciloinice și a modelului preconizat de noi aici ciclul benzenic prezintă o singură grupă OH și anume în poziția meta în raport cu catena alchilică (așa cum am presupus). Catena alchilică prezintă o grupare -CO- la inserția cu nucleul benzenic, ceea ce concordă cu modelul sintetic preconizat de noi și constituie o circumstanță metabolică deja cunoscută [2] așa cum se va observa dacă ne vom reaminti cazul elementelor constitutive ale depsidelor lichenice. De asemenea printre acei compuși există perechi cu catene saturate și dehidrogenate după cum și compuși în care apare și cea de a doua grupă OH (evident ca urmare a unui proces hidroxilant, așa cum am presupus). Deși nu excludem formarea compusului (II) printr-un proces hidrogenant din compusul (I), suntem de părere (în contextul celor prezentate mai sus), că cei doi compuși sunt sintetizați fiecare pe calea sa proprie, cele două căi, foarte asemănătoare, diferind însă în prima parte a procesului de sinteză. Cu alte cuvinte acordăm credit modelului de sinteză al temei cu variațiuni pe care l-am mai întâlnit și în cazul tocoferoli-tocotrienoli.Credem însă în toxicitatea superioară a compusului trienic(I). Pentru o mai bună descriere a mersului sintezei celor doi compuși în figura 1 cele două grupe(-OH și izopentenil) au fost legate la ciclul benzenic prin valențe reprezentate prin săgeți care se înfig în ciclul benzenic sugerând sensul procesului grefării lor.

Un alt exemplu de compus în care practicarea ciclului de reacții al spirei Lynen se face într-un mod, să zicem, foarte accidentat este compusul (III)-zearalenona produsă de Fusarium roseum și având o acțiune fiziologică, oestrogenică și anabolizantă, prin care determină pierderi mari în greutate la animalele de experiență. Este și în acest caz vorba de o familie de compuși (în prezent fiind cunoscuți cel puțin 16 compuși de acest fel [3]. Compusul este din categoria acelor fosile biochimice (ca mecanism) în structura cărora se găsesc toate cele patru etape ale sintezei Lynen, însă aplicate după un secvențialism deosebit de particular (dar și precis). Compusul a fost reținut atât pentru apartenența sa la clasa structurilor antibiotice, cât și pentru structura sa relativ complicată în raport cu unii dintre cei prezentați până acum. Este vorba de un megaciclu atașat unui nucleu benzenic, situație care se mai întâlnește și în alte cazuri (cam tot de acest fel, dar ceva mai complicate cum ar fi rifamicina) dar care este totuși rară. De altfel codul Lynen (CL) ca și reprezentarea grafică din figura 1 descriu (sperăm destul de corect) cursul acestei interesante biosinteze. In fine rămânând strict în domeniul spirei Lynen menționăm un ultim caz acela al compușilor (IV) și (V),respectiv acizii fagicladosporic și epicladosporic, ambii produși de *Cladosporium fagi* și *epiphylum*. Partea interesantă a faptului este că cei doi compuși, termeni omologi ai unei serii și în același timp intermediari normali ai sintezei acizilor grași se remarcă tocmai prin toxicitatea lor.Îi menționăm ca pe un mecanism fosil de toxigeneză, deoarece acești compuși nu presupun din partea biosistemului nici un proces particular de sinteză, ci numai folosirea unor intermediari toxici dar utilizați în mod normal în sinteza acizilor grași. Suntem în mod cert (în raport cu spira Lynen) la momentul de început al exploatării (în modul cel mai simplu) al potențialului toxigenic al acestei căi metabolice. Această situație mai are și meritul de a confirma practic mecanismul biosintezei acizilor grași prin derivați ai acizilor carbotiolici(așa cum presupune utilizarea coenzimei A). Facem, în treacăt, și în această

situație (calificată de obicei ca firească) remarca asupra existenței în mijlocul catenei a unei legături duble. Acest fapt semnifică practicarea la nivelul acelei legături duble a unei spire Lynen incompletă (adică din care lipsește cea de a patra reacție, aceea a reducerii cu FMN). In fine dacă până în momentul de față am prezentat situații legate de compuși ternari (C,H,O) este momentul să facem prezentarea unor alte tipuri de fosile biochimice din categoria compușilor cuaternari (C,H,O,N). O facem cu atât mai mult cu cât este vorba de compuși relativ simpli care nu fac parte din categoria aminoacizilor(ceea ce ar fi presupus un îndelungat proces evolutiv), ci din categoria unor metaboliți vegetali, unii produși de conifere alții de către umbelifere, iar unii chiar de către bacterii. Toți acești compuși sunt prezentați în figura 2 și reprezintă, credem noi, momentul ancestral al legării spirei Lynen cu metabolismul azotului în cea mai simplă formă a sa (condensarea cu NH_3). De altfel procedeul condensării a fost menținut în multe alte situații chiar mai evoluate (cum ar fi metabolismul aminoacizilor, de exemplu în procesul transaminării).

În ordinea prezentării lor, compușii din figura 1 sunt următorii : (VI) - α-metil-piridina, produsă de *Rumex obtusifolius*;(VII)-α-metil,N metil-piperidină, produsă de *Pinus sabiniana* ; (VIII)-α-*n*-propil-1,2 piperidenă produsă de *Conium maculatum*; (IX)-α-n-propil-piperidină, cu variantele α-n-propil, β-hidroxi-piperidină și α-n-propil, N-metil-piperidină, toate produse de asemenea de *Conium maculatum*; (X)-α-n-propenil(2,3)-piperidină, produsă de *Pinus sabiniana* ,N-metil; (XI)-α-*n*-2-hidroxi(2) propil-piperidină, produsă de *Sedum sarmentosum*; (XII)-α-n 2-cetopropil-piperidină cu varianta N-metil, α-n 2-cetopropil-piperidină, ambele produse de Sedum sarmentosum; (XIII)-chinaldina și (XIV)-chinolina, produse de *Calipea cusparia*; (XV)-α-*n*-amil, γ-metoxichinolină și (XVI)-α-*n*-amil-chinolină, ambele produse tot de *Galipea cusparia* ; (XVII) α-*n*-heptil, γ-hidroxi-chinolină (XVIII)-α-*n*-heptilen(1,2), γ-hidroxichinolină și (XIX)-α-*n*-nonil, γ-hidroxichinolină, toate trei produse de *Pseudomonas aeruginosa*. După cum se poate observa cu multă ușurință compușii prezentați în figura 2 pot fi rezultatul unei sinteze de tip Lynen în care se închide un ciclu de șase atomi cu participarea bivalentă (ca număr de legături cu orientare spațială definită, nu neapărat cu număr de valențe angajate în formarea ciclului. Apar în acest fel structuri piridinice , piperazinice sau chinolinice. Pentru ca acest model de sinteză să poată fi urmărit și înțeles cu ușurință, compușii din figura 2 au fost prezentați în tabelul 1 în care în prima rubrică este numărul compusului iar în rubrica a doua este prezentat codul Lynen al compusului care prin condensare cu NH_3

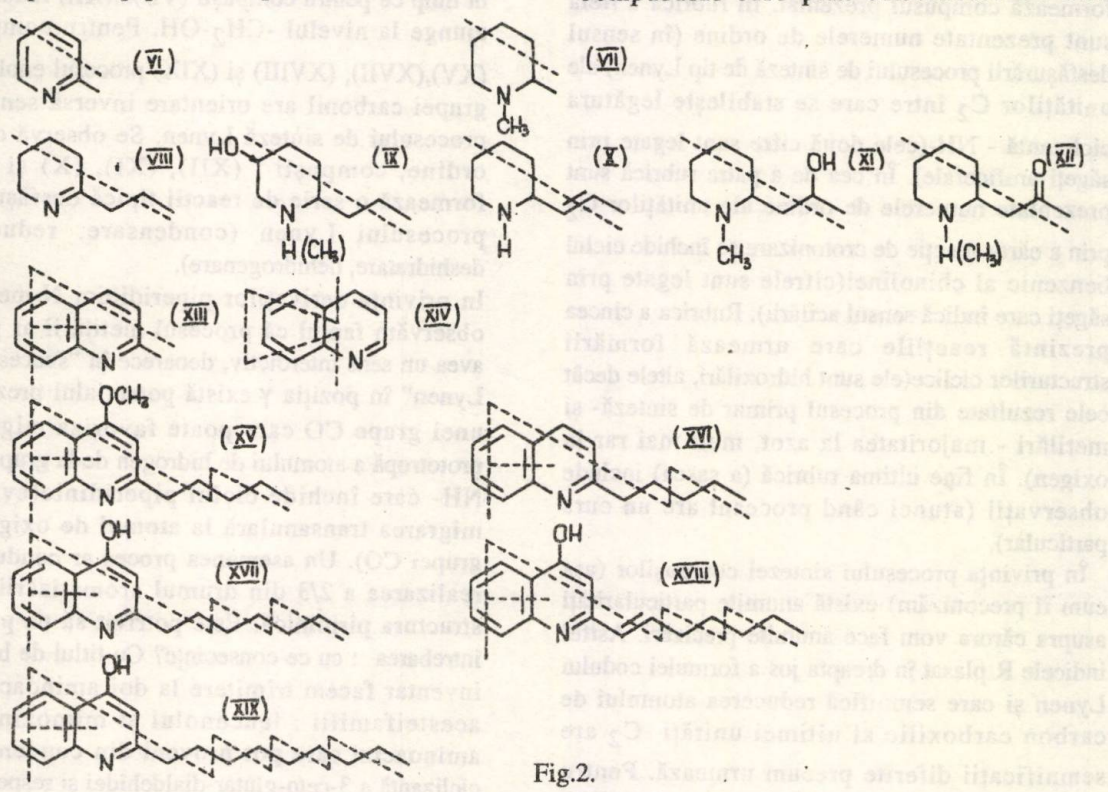


Fig.2.

Tabelul 1

Nr. crt.	Codul Lynen (C.L.)	Ciclizarea cu NH_3 $n_1 \leftrightarrow n_2$	Ciclizarea benzenică $n_3 \rightarrow n_2$	Reacții ulterioare ciclizărilor	Observații
VI	$1/3/1/_R$	$1 \leftrightarrow 3$			
VII	$2/4/4/_R$	$1 \leftrightarrow 3$			
VIII	$4/1/4/4/_R$	$2 \leftrightarrow 4$			
IX	$4/2/4/4/_R$	$2 \leftrightarrow 4$			
	$4/2/4/4/_R$	$2 \leftrightarrow 4$		$\gamma' \leftarrow HO$	Grupă OH nu provine din sinteza Lynen
	$4/2/4/4/_R$	$2 \leftrightarrow 4$		$N \leftarrow CH_3$	
X	$3/2/4/4/_R$	$2 \leftrightarrow 4$			
XI	$2/2/4/4/_R$	$2 \leftrightarrow 4$		$N \leftarrow CH_3$	
XII	$1/2/4/4/_R$	$2 \leftrightarrow 4$			(XII) (XI) (X) (IX) seria Lynen
	$1/2/4/4/_R$	$1 \leftrightarrow 4$		$N \leftarrow CH_3$	
XIII	1/3/3/3/4	$1 \leftrightarrow 5$	$5 \rightarrow 3$		
XIV	3/3/3/4	$1 \leftrightarrow 4$	$4 \rightarrow 2$		
XV	4/4/1/1/3/3/4	$3 \leftrightarrow 7$	$7 \rightarrow 5$	$\gamma \leftarrow CH_3$	Proces interdictiv migrării prototrope
XVI	4/4/1/3/3/3/4	$3 \leftrightarrow 7$	$7 \rightarrow 5$		
XVII	4/4/4/1/1/3/3/4/	$4 \leftrightarrow 8$	$8 \rightarrow 6$		
XVIII	4/4/3/1/1/3/3/4/	$4 \leftrightarrow 8$	$8 \rightarrow 6$		
XIX	4/4/4/4/1/1/3/3/4/	$5 \leftrightarrow 9$	$9 \rightarrow 7$		

formează compusul prezentat. In rubrica a treia sunt prezentate numerele de ordine (în sensul desfășurării procesului de sinteză de tip Lynen) ale unităților C_2 între care se stabilește legătura ciclizantă - NH-(cele două cifre sunt legate prin săgeți amficefale). În cea de a patra rubrică sunt prezentate numerele de ordine ale unităților C_2 prin a căror reacție de crotonizare se închide ciclul benzenic al chinolinei(cifrele sunt legate prin săgeți care indică sensul acilării). Rubrica a cincea prezintă reacțiile care urmează formării structurilor ciclice(ele sunt hidroxilări, altele decât cele rezultate din procesul primar de sinteză- și metilări - majoritatea la azot, mult mai rar la oxigen). În fine ultima rubrică (a șasea) include observații (atunci când procesul are un curs particular).

În privința procesului sintezei compușilor (așa cum îl preconizăm) există anumite particularități asupra cărora vom face anumite precizări. Astfel indicele R plasat în dreapta jos a formulei codului Lynen și care semnifică reducerea atomului de carbon carboxilic al ultimei unități C_2 are semnificații diferite precum urmează. Pentru compusul (VI) reducerea ajunge la nivelul -CHO în timp ce pentru compușii (VII)...(XII) reducerea ajunge la nivelul $-CH_2-OH$. Pentru compușii (XV),(XVII), (XVIII) și (XIX) procesul enolizării grupei carbonil are orientare inversă sensului procesului de sinteză Lynen. Se observă că, în ordine, compușii : (XII), (XI), (X) și (IX) formează o serie de reacții tipică desfășurării procesului Lynen (condensare, reducere, deshidratare, dehidrogenare).

In privința derivaților piperidinici N-metilați observăm faptul că procesul metilării ar putea avea un sens interdictiv, deoarece în "succesiunea Lynen" în poziția γ există potențialul prezenței unei grupe CO care poate favoriza migrarea prototropă a atomului de hidrogen de la gruparea -NH- care închide ciclul piperidinic(evident migrarea transanulară la atomul de oxigen al grupei CO). Un asemenea proces ar conduce la realizarea a 2/3 din drumul aromatizării spre structura piridinică. Este potrivit să ne punem întrebarea : cu ce consecințe? Cu titlul de bun de inventar facem trimitere la doi aminoacizi ai acesteifamilii : leucenolul și mimozina [4] aminoacizi care pot proveni din condensarea ciclizantă a 3-ceto-glutar-dialdehidei și respectiv a

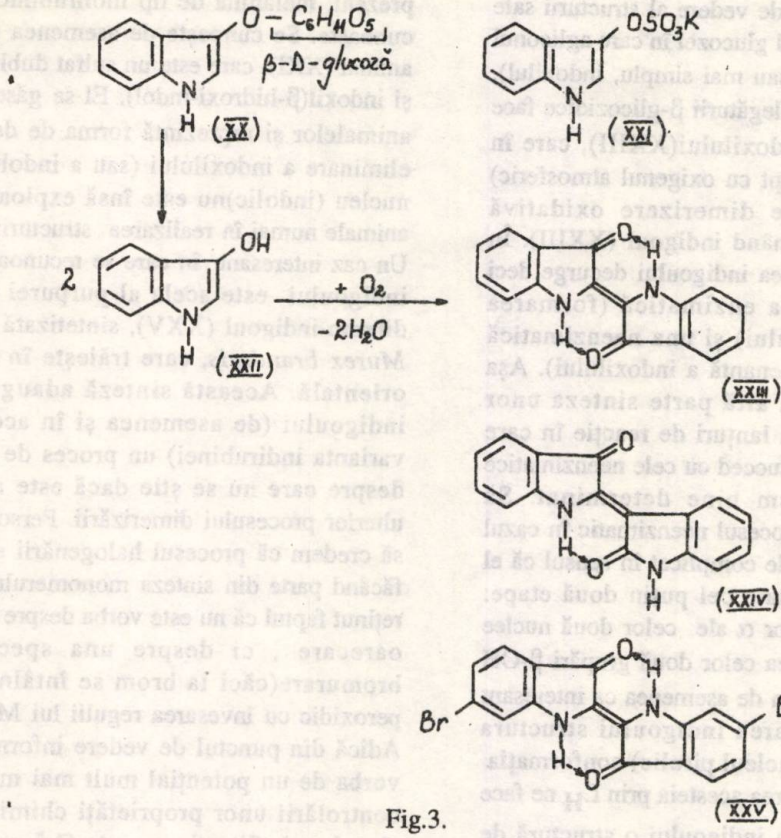


Fig.3.

2-hidroxi-3-ceto-glutar-dialdehidei cu amino alanină, un aminoacid utilizat de anumiți taxoni inferiori.

În privința compușilor (XIII), (XV) și (XVI), sintetizați de *Galipea cusparia*, facem precizarea că procesul metilării (metilare la oxigen) este interdictiv, ceea ce semnifică o tendință de menținere a stării aromatice (izo-alchil-kinureninică în această situație). Observăm că este vorba de compuși cu catene C_7, C_9 (cu distribuția legăturii duble conforme modelului Lynen) dar care conțin grupe OH în poziția (de asemenea concordant cu modelul sintezei Lynen) astfel încât este posibilă apariția unei structuri alchil-kinureninice. Diferența aceasta dintre compușii produși de *Galipea cusparina* și *Pseudomonas aeruginosa* credem că reprezintă o chestiune de taxonomie biochimică a cărei semnificație ar cădea în domeniul selectivității superioare a vegetalelor în raport cu bacteriile. De asemenea acest fapt tradtce și potențialul informațional mai redus al bacteriilor care au deci o mai redusă capacitate de a limita câmpul de manifestare chimică al unui compus. Poate chiar, aceste bacterii manifestă o opțiune kinureninică. O încadrare biochimică mai precisă ar putea fi mai bogată în concluzii. În orice caz problema opțiunii trebuie amendată cu problema potențialului informațional, având în vedere faptul c ă opțiunea este o manifestare a capacității taxonului de a elimina selectiv acele manifestări care nu se înscriu între limitele condiției de biocompatibilitate ale unui compus în raport cu taxonul în cadrul caruia acel compus își manifestă disponibilitățile chimice de reacție. Credem că în privința compușilor prezentați în figura 2 și tabelul 1 este suficient de limpede traiectul sintezei aciloinice și mai ales caracterul deosebit de simplu al implicării metabolismului prin combinarea în toate cazurile cu cea mai simplă formă a azotului organic amoniacal. Niciodată în exemplele prezentate nu se poate considera cazul intervenției altui derivat al azotului. Considerarea $H_3C\text{-}NH_2$ ar fi, în opinia noastră, cea mai gravă eroare, fiind vorba, așa cum am arătat în mai multe rânduri, de un proces de metilare finală. De altfel prezența inconstantă a grupei CH_3 în seria derivaților piperidinici este o dovadă suficientă a faptului că este vorba de un proces de metilare și nu de reacția cu $CH_3\text{-}NH_2$. Un alt și în același timp interesant,tip de fosilă biochimică îl constituie indigoidele. În această privință este binecunoscut faptul că în unele plante, adică *Indigofera tinctoria* și *anil* și *Isatis tinctoria*, există un precursor al indigoului numit indicanul vegetal (XX).

Acesta este din punct de vedere al structurii sale chimice un β-glicozid al glucozei în care agliconul este β-hidroxi-indolul(sau mai simplu, indoxilul). Hidroliza enzimatică a legăturii β-glicozidice face posibilă eliberarea indoxilului(XXIII), care în contact cu aerul (de fapt cu oxigenul atmosferic) suferă un proces de dimerizare oxidativă (dehidrogenantă) formând indigoul (XXIII). În această situație formarea indigoului decurge deci prin două etape: una enzimatică (formarea hidrolitică a indoxilului) și una neenzimatică (dimerizarea dehidrogenantă a indoxilului). Așa cum remarcam și în altă parte sinteza unor compuși decurge prin lanțuri de reacție în care etapele enzimatice se succed cu cele neenzimatice într-un secvențialism bine determinat. Să remarcăm faptul că procesul neenzimatic în cazul de față este suficient de complicat în sensul că el presupune cu necesitate cel puțin două etape: legarea C-C a pozițiilor α ale celor două nuclee indolice și chinonizarea celor două grupări β-OH indoxilice. Mai reținem de asemenea ca interesant faptul că prin formarea indigoului structura indolică adoptă (la nucleul pirolic) conformația o- chinonică. Stabilizarea acesteia prin L_H ne face să vedem în structura indigoului o structură de tipul chinhidronelor intramoleculare deja discutate. În fine, dar nu în ultimul rând , să mai reținem pentru structura chinonică a indigoului valoarea de fosilă biochimică în sensul de strămoși ai unei structuri, reluată în mod polimeric în realizarea acelui pigment animal binecunoscut, al cărui nume este melanina. Aici se impune observația că taxonul superior , animalul își poate permite practicarea polimerică a sistemului chinonic datorită marelui potențial informațional și deci al posibilităților superioare de control în timp ce planta rămâne numai la dimerizare.

Chiar și la acest nivel planta nu are întotdeauna controlul procesului, deoarece în afara produsului principal, în care între cele două inele indolice există o legătură α-α , apare și produsul secundar indirubina (XXIV), compus nesimetric), conținând între cele două nuclee legătura α-β, iar grupările CO plasate odată în β, odată în α (și conținând o singură L_H, nu două ca în structura antiparalelă a indigoului. O asemenea situație demonstrând imperfecțiunea mecanismului de sinteză demonstrează caracterul incipient(încă nedefinitivat) al procesului și prin urmare sugerează concluzia că de fapt fiind vorba de un proces de început al acestui metabolism, indirubina(dovada erorii de sinteză) este de fapt o fosilă biochimică, tipică. La animale, până în prezent, melanina de tip inolirubinic încă nu se cunoaște. Se cunoaște de asemenea și indicanul animal (XXI), care este un sulfat dublu de potasiu și indoxil(β-hidroxi-indol). El se găsește în urina animalelor și reprezintă forma de detoxifiere și eliminare a indoxilului (sau a indolului). Acest nucleu (indolic)nu este însă exploatat de către animale numai în realizarea structurii melaninei . Un caz interesant în care se recunoaște structura indigoului este acela al purpurei antice(6,6'-dibrom-indigoul (XXV), sintetizată de molusca *Murex brandaris*, care trăiește în Mediterana orientală. Această sinteză adaugă structurii indigoului (de asemenea și în acest caz fără varianta indirubinei) un proces de halogenare, despre care nu se știe dacă este anterior sau ulterior procesului dimerizării. Personal înclinăm să credem că procesul halogenării este anterior, făcând parte din sinteza monomerului. Și trebuie reținut faptul că nu este vorba despre o halogenare oarecare , ci despre una specială, adică bromurare(căci la brom se întâlnește efectul peroxidic cu invesarea regulii lui Markovnikov). Adică din punctul de vedere informațional este vorba de un potențial mult mai mare (necesar controlării unor proprietăți chimice mult mai abundente). Situația nu este fără precedent, unii corali (tot animale inferioare) practică și ei această halogenare (bromurare). În privința indigoului , spre deosebire de tirozină, aminoacid codificabil și generator(prin halogenare și dimerizare) al unui hormon-tiroxina, având în vedere persistența modelului structural, credem că nu este deplasat să vorbim despre un arhetip structural. În acest sens, poate că forțând puțin (mai mult termenul și mai puțin conținutul), dar oricum aducând noțiunii o precizare , ar fi totuși corect să se pună problema că între acești doi termeni ai aceleiași clase structurale există o legătură genetică materializată printr-un proces evolutiv. Un asemenea proces necesită un început și deci odată cu admiterea structurii originare(care și în acest caz este cea mai simplă) este normal să admitem că ne aflăm în fața unei fosile biochimice. În afara presupunerii pe care o facem că purpura antică este pentru *Murex brandaris* un compus de tip hormonal ținem să plasăm încă odată structura indoxilică în postura de fosilă biochimică în raport cu metabolismul triptofanului,la a cărui origine credem potrivit să îl plasăm.

În acestă privință de un real interes ni se pare faptul că microorganismele și plantele superioare în secvența biosintetică de formare a triptofanului (care pornește de la acidul antranilic) ajung la β-indolil-3 glicero-fosfat. Între acesta și triptofan

sunt două procese enzimatice care se dispun simetric de o parte și de alta a unui compus de mare interes-indolul. Astfel de la β-indolil-3-glicero-fosfat la indol se ajunge printr-un proces retroaldolic din care se formează și gliceraldehid-3fosfat. Ceea ce este cu adevărat interesant în acest proces este concretizat în două direcții : A. Reparizarea rolului de parteneri de condensare aldolică a fragmentelor indolil și gliceril, radicalului indolic revenindu-i rolul de componentă metilenică, iar radicalului gliceril rolul de componentă carbonilică.B. Formarea intermediară a indolului ca entitate chimică bine distinctă și formarea triptofanului pornind în mod explicit de la indol. Acest ultim proces este interesant deoarece exista alternativa transformării restului gliceril în β-piruvil-indol și apoi triptofan prin transaminare. Cel de al doilea proces, de la indol la triptofan prin condensare cu serina este tot o condensare și anume una în care indolului îi revine tot rolul de componentă metilenică, iar serinei cel de componentă, să zicem, carbonilică. De altfel această identitate de poziție a nucleului indolic în cele două procese, precum și sensurile diferite (odată disociativ, odată asociativ) ale acestora face posibilă uneori contopirea celor două procese lăsând impresia unei treceri directe de la compusul indolil-glicero-fosforic la triptofan. În realitate însă cele două procese își mențin individualitatea proprie exprimată în mod informațional prin existența unor catene peptidice cu activitate enzimatică individuală. În decursul evoluției însă în baza complementarismului funcțional(care constă în faptul că produsul de reacție al primului proces este reactant în cel de al doilea) cele două enzime asociate material prin manevrarea aceluiași compus (idolul) au ajuns la un grad permanent de asociere (chiar fizică) formând un compus în care cele două procese ajung la o viteză de reacție superioară formând o unitate enzimatică alosterică de sinteză. Rămâne însă deosebit de important faptul că trecerea de la un compus la celălalt nu exclude formarea fizică(chiar și pentru un timp foarte scurt) a indolului. Aceasta reprezintă pentru fluxul informațional o stație informațională prin care este subliniat în mod vizibil rolul excepțional al structurii indolice ca reper structural de bază.De asemenea în acest sens este important să se rețină că deși se trece prin structura indolică, procesul conduce strict la formarea indolului și nu a indoxilului (ceea ce de exemplu se putea întâmpla prin ruperea hidrolitică a legăturii dintre radicalii indolil și fosfoglicerìl, cu fixarea grupei -OH în poziția β a nucleului heterociclic).Rezultă din aceste fapte o realitate foarte bine conturată : oxidarea indolului în poziția b (căci indoxilul provine în mod cert dintr-un asemenea proces oxidativ) este un proces enzimatic având o foarte serioasă determinare genetică. Nu este vorba de un proces neenzimatic din categoria celor spontane (cum ar fi de exemplu oxidarea la aer a sulfitului la sulfat). Hidroxilarea poziției β a nucleului indolic este deschizătoare a unui drum de reacție mult mai important pentru ca metabolismul indolic să admită acestei hidroxilări statutul de proces hazardual. În plus există în acest punct o adevărată ramificare a căilor metabolice , deoarece pentru poziția β concurează drumul care duce spre metabolismul triptofanului. Și pentru ca acest lucru să fie foarte evident , procesul decurge într-o singură etapă. Făcând o foarte scurtă referire la cazul echinulinei menționăm cazul izoprenilării în poziția α a moleculei de triptofan. În acest fel , odată angajat pe calea metabolismului aminoacidic, nucleului indolic i se interzice definitiv (prin substituție)posibilitatea dimerizării pe calea stabilirii dehidrogenante a unei legături C-C de tip α-α (de fapt în cazul β-indoxilului poziția α-metilenică este activată de gruparea β-hidroxi- de fapt carbonilică). În privința dimerizării dehidrogenate a β-indoxilului ar fi interesant de observat faptul că structura ortochinonică a nucleului indolic se realizează pentru fiecare nucleu printr-o legătură dublă $\diagdown C=O$ printr-o legătură dublă $\diagup C=C \diagdown$ aflată în poziția orto față de prima.Această ultimă legătură , ca orice legătură alchenică face posibilă existența a doi izomeri : cis și trans. Numai izomerul trans asigură o structură simetrică în care există două L_H antiparalele ciclizante prin care structura se stabilizează și devine în ansamblu coplanară. Un caz similar de ortochinonism prin legătură dublă $\diagup C=C \diagdown$ exociclică (tot cu structură trans) este întâlnită și în situația dehidrotectolului[5], o altă fosilă biochimică.

Bibliografie

1.MOREAU,C.,Moisissures toxiques dans l'alimentation, p.161, Ed.Paul Lechevalier, 1968

2.ZAMFIR,M.,Rev.Chim.(București), **44**,nr.5,1993, p.484

3.PURCHASE,I.F., (editor), Mycotoxins, p.132 Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1974

4.ZAMFIR,M.,Rev.Chim.(București),44,nr.1, 1993,p.76

5. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(București), 44, nr.12, 1993, p.1088

M. ZAMFIR

Informaţii tehnico - ştiinţifice

Recuperarea metalelor prin ultrafiltrare/electroliză. Recuperarea metalelor din soluţii impure şi diluate se poate realiza prin electroliză. Electroliza unei soluţii concentrate şi purificarea permit obţinerea metalului cu un randament şi un grad de puritate, bune, dar randamentul scade în cursul electrolizei când concentraţia se micşorează. Pentru ca electroliza să se facă cu randament bun şi pentru a obţine o puritate a produselor, este necesar să se efectueze o purificare şi o concentrare prealabilă a soluţiei. Această purificare-concentrare se face, de cele mai multe ori, prin extracţie lichid-lichid, necesită o operatie de extracţie urmată de o reextracţie, deoarece electroliza nu se poate efecua în fază organică. Procedeul se efectuează atunci în două etape şi discontinuu. După epuizarea parţială a soluţiei prin electroliză, este necesară o reconcentrare cu scopul de a conserva randamente bune faradice şi energetice.

Ultrafiltrarea, care permite o purificare-concentrare continuă, fără schimbarea fazei, asigură electroliza directă a concentratului. Astfel procedeul este mult simplificat, iar randamentele chimice, electrochimice şi energetice sunt îmbunătăţite. Elaborarea metalului se efectuează în continuu, direct din soluţia de lixiviere, care este concentrată şi purificată în permanenţă prin ultrafiltrare.

Ionii metalici sunt foarte mici pentru a fi reţinuţi prin ultrafiltrare. Trebuie atunci să fie complexaţi prin macromolecule sau să fie absorbiţi pe micelii formate, în cazul produselor tensioactive, cu grupe complexante. Aceşti complecşi macromoleculari sau aceste micelii sunt uşor de reţinut prin ultrafiltrare. O complexare selectivă permite atunci efectuarea separării şi concentrării selective a unui ion în raport cu alţii; solventul şi impurităţile sunt eliminate în continuu prin ultrafiltrare în timp ce concentratul poate fi direct electrolizat.

Trebuie menţionat însă că numai prin ultrafiltrare, randamentele scad pe rând şi pe măsură ce concentraţia creşte din cauza măririi factorului de polarizare a concentraţiei; se produce atunci o diminuare a debitului soluţiei.

Dacă se utilizează simultan ultrafiltrarea şi electroliza, este posibil să se lucreze la concentraţie constantă. Totodată randamentul energetic este superior sumei randamentelor celor două tehnici utilizate succesiv.

Curentul de electroliză impus este în funcţie de debitul molar al soluţiei, ce urmează să fie tratată şi trebuie să fie egal cu :

$$I = \frac{QC}{nF}$$

în care : I = densitatea curentului; Q=debitul soluţiei în reactor; C= concentraţia.

Procedeul de♦ine atunci continuu iar randamentele : chimic, faradic şi energetic sunt îmbunătăţtte semnificativ şi pot creşte simultan.

Electrolizorul trebuie să fie inclus în bucla de recirculare a ultrafiltrului sau, mai bine, chiar în ultrafiltru. În acest ultim caz, membrana de ultrafiltrare poate, în plus, să servească drept diafragmă de electroliză.

În aceste condiţii, reciclarea agentului de complexare este asigurată în permanenţă.

Electroliza, fixând metalul, permite distrugerea complexului şi deci eliberarea agentului de complexare. Acesta poate atunci fi reciclat în permanenţă în bucla de reciclare.

Este evident că acest procedeu nu este aplicabil decât pentru ioni electrolizabili în mediu apos ,dar permite un randament energetic global şi o funcţionare simplificată, imposibil de a fi atinse prin alte tehnici care necesită obligatoriu o succesiune de mai multe operaţii unitare(extracţie, reextracţie, reducere ...), cu reciclarea intermediară a soluţiilor diluate, incomplet epuizate.

În procedeul nou s-a constatat că în acelaşi timp cu îmbunătăţirea randamentului energetic de recuperare se realizează o economie de reactivi.

În concluzie, cuplarea între ultrafiltrare şi electroliză permite obţinerea unui veritabil sinergism între aceste tehnici,ceea ce îi conferă numeroase avantaje şi anume :

- posibilitatea de funcţionare continuă;
- reciclarea automată şi continuă a agenţilor de complexare,care sunt eliberaţi prin electroliză (cantitatea totală de agenţi de complexare necesară este, în acest caz, micşorată);
- funcţionarea procesului în continuu şi la o concentraţie constantă, fără influenţa timplui asupra parametrilor de funcţionare şi în regim cvasista-ţionar;
- ameliorarea simultană a randamentelor: faradic, energetic şi chimic, contrar faţă de alte tehnici, în care nu este posibil de a lucra simultan, nici la concentraţie constantă optimizată şi unde ameliorarea randamentului chimic se realizează în detrimentul randamentelor faradic şi energetic.

Înainte de a fi utilizat în hidrometalurgie, unde instalaţiile sunt foarte mari, acest procedeu poate fi utilizat eficient pentru recuperarea metalelor din efluenţii industriali şi astfel poate participa la protecţia mediului recuperând materii prime refolosibile atunci când acestea, în mod frecvent, sunt toxice pentru mediu. Ca exemplu se poate da mercurul sau cadmiul, dar această tehnică poate fi utilizată şi în cazul altor metale electrolizabile în mediu apos.

Informations Chimie, nr.351, sep.1993, p.123

L.P.

Compania ELF a lansat biocarburanţi pe bază de ETBE. Compania Elf a lansat un nou bicarburnat Optane-Bio, fără plumb, cu conţinut de etil-terţ-butil-eter(ETBE) în reţeaua sa de distribuţie de la Seine-et-Marne şi de la Essonne.Acest nou bicarburant derivă din etanol obţinut din produse agricole. Fabricat în cadrul rafinăriei de la Feyzin, ETBE este transportat pe calea ferată la rafinăria Elf de Grandpuits pentru a fi încorporat în benzina fără plumb. Optane-Bio nu necesită nici o modificare deosebită şi reduce emisiile de CO_2.

Informations Chimie, nr.351, sep.1993, p.154

L.P.

Studiu de fezabilitate în domeniul poliesterilor. Societatea yemenită Longulf şi societatea saudită Omark Alesayi &Co. semnalează, în prezent, un studiu de fezabilitate pentru construirea unei instalaţii cu o capacitate de 40000t/an de răşini poliesterice cu sediul la Jeddah(Arabia Saudită) utilizând procedeul Du Pont. Investiţiile se ridică la 55-60mil.$. Dacă proiectul se va realiza va fi o a treia unitate de acest tip în Arabia Saudită.

Piaţa poliesterilor în Orientul Mijlociu se apreciază să crească cu 35% pe an faţă de 15% pe an la nivel mondial. În anul 2000, consumul se prevede să atingă peste 4 mil.t faţă de 1,75 mil.t în 1991.

Informations Chimie, nr.351, sep.1993,p.155

L.P.

Recuperarea catalizatorilor uzaţi. În trecut catalizatorii uzaţi din industria chimică erau îndepărtaţi din vecinătatea instalaţiei respective sau se recupera (când era posibil) valoarea monetară a acestora. Deci, nu se punea problema aspectelor de poluare a mediului înconjurător.

În anii recenţi şi în special în ultimii zece ani, necesitatea protecţiei mediului înconjurător s-a intensificat, devenind obligatorie intervenţia şi în acest domeniu.

După mai multe cercetări, compania ICI Katalco a lansat "Catalyst Care Programme" în colaborare cu ACI Industries, în mai 1991, în vederea rezolvării problemei catalizatorilor uzaţi.

ACI, este o organizaţie internaţională, care s-a ocupat intens de recuperarea catalizatorilor uzaţi. Deoarece nu există nici o instalaţie pe plan mondial proiectată în special pentru prelucrarea catalizatorilor uzaţi, ACI a lucrat permanent în instalaţii de tratare a metalelor pentru a identifica modificările în operaţiunile frecvente, având în vedere, în primul rând , dezvoltarea unor căi de protecţie a mediului înconjurător. Preocupările au fost concentrate pe tratarea catlizatorilor cu valoare mică sau nerecuperabilă şi cu riscuri mari de poluare a mediului, de exemplu catalizatorii care conţin sau sunt contaminaţi cu sulf , arsen, plumb sau mercur.

Metodele preferate de tratare sunt acelea în care catalizatorul uzat este consumat în totalitate.

De exemplu, acesta poate fi direct adăugat în minereul metalurgic sau în materia primă pentru a aduce produsul la o specificaţie corespunzătoare încărcării acestuia direct în furnal.

Aceste specificaţii fiind strâns legate de nivelul impurităţilor, în multe cazuri , catalizatorul uzat trebuie pretratat înainte de a fi utiliat. În alte cazuri, aceşti catalizatori pot fi folosiţi ca substituenţi de materie primă pentru a produce feroalije care sunt apoi vândute în industria aliajelor.

Când un catalizator conţine două sau mai multe metale sau când nivelul impurităţilor exclude căile de utilizare directă sau cele de prelucrare în feroaliaje, sunt interesante metodele de topire şi rafinare. În aceste procedee sunt reţinute metalele, iar materialele rămase, exemplu Al_2O_3 şi SiO_2 sunt îndepărtate. Avantajele acestor procedee constau în gama largă de compoziţii de catalizatori şi de nivele de impurităţi permise.În general eficienţa economică a tratării catalizatorilor uzaţi este în funcţie de mai mulţi factori, menţionaţi mai jos.

1. Tipul de catalizator

Tipul de metale conţinut în catalizatorul uzat şi concentraţia acestora va influenţa eficienţa tratării. În timp ce unii catalizatori conţin nivele înalte de metale"rentabile"(ex.cupru în sinteza metanolului şi nichelul în metanare şi prereformare[e]), alţii au nivele scăzute de astfel de metale (nichel în reformarea primară şi secundară, cupru şi zinc în reacţiile de transfer la temperatură scăzută). În plus diverşi catalizatori pot avea concentraţii înalte de metale "nerentabile"(fier în reacţii de transfer la temperaturi înalte şi de ;la convertizorul de amoniac[e] sau metal cu valoare scăzută (zinc în desulfurare).

2.Nivelul preţului

Când sunt prezente metalele rentabile, preţul de vânzare pentru metalul conţinut are o influenţă mare asupra valorii catalizatorului uzat. Odată cu nivelul foarte scăzut al preţului actual al metalelor, valoarea multor catalizatori uzaţi este considerabil mai mică faţă de anii trecuţi.

Totuşi preţul metalelor va începe să crească în curând şi deci şi a catalizatorilor uzaţi. Preţul de vânzare de asemenea, influenţează cererea , într-o serie de instalaţii de tratare, pentru diferite tipuri de deşeuri de metale , uneori fiind incluşi şi catalizatorii uzaţi.

3. Distanţa dintre instalaţie şi unitatea de tratare.

Deoarece mulţi catalizatori uzaţi au o valoare modestă sau nu au valoare, costurile trasportului au o influenţă substanţială asupra aspectelor comerciale. Deşi sunt încercate metodele cele mai eficiente de transport, distanţa între instalaţie şi unitatea de tratare şi totodată costurile transportului pot fi considerabile.

4. Nivelul impurităţilor

În general , catalizatorii uzaţi din industria metanolului şi a amoniacului nu conţin atât de multe impurităţi cât conţin catalizatorii din alte industrii. Unde există impurităţi, pentru motive oarecare, penalităţile preţurilor pot fi mari. Diferite metale conţinute în unii catalizatori speciali şi astfel prezente şi în materialul uzat, constituie probleme de poluare. De exemplu cromul în catalizatorii de transfer la temperaturi înalte este o sursa de preocupare şi sunt necesare metode speciale de tratare pentru eliminarea posibilităţii poluării. Nichelul este de asemenea controlat în materialele reziduale, ca de exemplu în catalizatorii uzaţi de la reformarea primară şi secundară şi de la metanare.

Deşi cromul şi nichelul,în aceste cazuri, nu sunt impurităţi, constituie componentele catalizatorilor, care

Nitrogen, nr.206, nov/dec., 1993, p.49

L.P.

Conjunctură tehnico-economică

Perspectivele cererii de energie pe plan mondial

Datorită prevederii creşterii populaţiei (cu ~ 3 mrd. în perioada 1990-2020) şi a îmbunătăţirii condiţiilor de viaţă, cererea de energie pe plan mondial se estimează să se mărească până în anul 2020 cu 130% până la 200% faţă de nivelul consumului din 1990. Pentru aceasta va fi necesar un impuls masiv în ceea ce priveşte creşterea eficienţei energiei. In acest scop pot fi necesare investiţii, în infrastructura acestui sector, mai mari de 30 trilioane $.

Aceste previziuni sunt cuprinse într-un studiu realizat de World Energy Council(WEC).

Cererea de energie, în prezent fixată la 64 mrd. barili echivalent ţiţei pe an, va creşte la cel puţin 83 mrd. barili şi poate ajunge la 125 mrd. barili echivalent ţiţei pe an până în anul 2020.

Bazându-se pe creşterea consumului de combustibil fosil în ţările în curs de dezvoltare, WEC menţionează că peste 85% din creşterea cererii de energie proiectată în următorii 3ρ ani, se va înregistra în ţările în curs de dezvoltare. Consumul de energie în ţările dezvoltate se prevede să nu crească semnificativ.

Hydrocarbon Processing, nov. 1993, p.29

L.P.

Situaţia polietilenei de densitate joasă lineară pe plan mondial

Polietilena de densitate joasă lineară(PEDJL) a început să se dezvolte semnificativ încă de la sfârşitul anilor '70 şi într-o perioadă relativ scurtă, de 15 ani, a devenit al treilea component principal în industria polietilenei.

În anul 1991, producţia mondială de PEDJ a ajuns la 5,71 mil.t, cu vânzări estimate la o valoare de peste 5 mrd. $. Participarea PEDJL la vânzările totale de polietilenă, în 1991, a fost de 18%. Capacitatea totală în instalaţiile de PEDJ, pe plan mondial a fost, în 1991, de aproximativ 9,83 mil.t/an. Peste 80% din total au fost concentrate în cinci regiuni geografice: S.U.A., Europa de vest şi Japonia (în total 58%), urmate de Canada şi Arabia Saudită (împreună 25%). Capacitatea de producţie a PEDJL se prevede să se mărească cu aproximativ 50% în următorii cinci ani; aproximativ 40% din această creştere va fi adăugată în special în Asia (exclusiv Japonia). Creşteri importante de capacităţi se vor înregistra în China, Coreea, Malaezia, Indonezia şi Thailanda. Până în 1996, prin creşterea capacităţilor în Asia, va rezulta un surplus de ~ 15% peste cererea în regiune, dacă toate instalaţiile noi vor produce numai PEDJL şi dacă nu vor apare înlocuirii cu instalaţii de PEDÎ - PEDJ.

De asemenea producţia de PEDJL în ţările din Europa centrală şi de este (inclusiv CSI), poate deveni un factor semnificativ pe piaţa totală mondială.

O nouă generaţie de tehnologii se realizează în prezent. Aceste noi dezvoltări sunt capabile să controleze determinanţii critici ai proprietăţilor polimerilor. Posibilitatea controlului parametrilor polimerului va pune în mişcare tranziţia de la orientarea spre un produs, la orientarea spre materiale pentru industria polietilenei şi va conduce la specializarea produsului. Impactul acestor schimbări va fi accelerat în a doua jumătate a anilor '90 şi va influenţa restructurările aşteptate în industria polietilenei.

Hydrocarbon Processing, nov. 1993, p. 29

L.P.

Creşterea cererii de materiale plastice în industria de automobile din America de Nord

Cererea de materiale plastice pentru industria de automobile se prevede să crească în America de Nord (S.U.A şi Canada) cu 5,3%/an până în 1997 de la o bază scăzută în 1992.

Materialele plastice au câştigat participare pe piaţă deoarece corespund cererii fabricanţilor de automobile datorită costului scăzut, durabilităţii şi greutăţii mici (care permite eficientizarea combustibilului necesar automobilelor).

Foarte bune oportunităţi sunt prevăzute pentru poliuretani şi pentru tehnopolimeri ca de exemplu poliesterii termoplastici. In ceea ce priveşte aplicaţiile, materialele plastice utilizate în interiorul automobilelor vor ocupa primul loc până în 1997.

În 1997 se estimează ca în această zonă materialele plastice convenţionale să reprezinte 78% din cantitatea totală de materiale plastice utilizate în industria automobilelor datorită costurilor mai reduse , uşurinţei de proiectare şi prelucrare şi a performanţelor deosebite în unele aplicaţii.

Performanţele multora din acestea, ca de exemplu ale polipropilenei, pot concura cu cele ale tehnopolimerilor, în multe domenii. Totuşi, cererea de tehnopolimeri va creşte într-un ritm mai rapid, înlocuind oţelul şi aluminiul în multe domenii ca de exemplu în aplicaţii structurale, exterioare sau pentru motor şi piese mecanice. Cea mai rapidă creştere se prevede pentru elastomerii termoplastici cu volum mic.Aceste dezvoltări se vor datora atât rezistenţei acestor materiale faţă de hidrocarburi cât şi rezistenţei la temperaturile înalte, care se produc sub capota automobilului.

Hydrocarbron Processing, nov. 1993, p.31

L.P.

Tabelul 1

CEREREA DE MATERIALE PLASTICE ÎN INDUSTRIA DE AUTOMOBILE ÎN AMERICA DE NORD (mii t)

	1982	1992	1997*	Creştere % pe an	
				1992/82	1997/92
CERERE					
Total industria de automobile din care	581,2	1049,1	1359,0	6,1	5,3
- materiale plastice convenţionale	497,8	820,8	1053,2	5,1	5,1
- tehnopolimeri	47,6	149,0	194,8	12,1	5,5
- elastomeri termoplastici	35,8	79,3	111,0	8,3	7,0
- DOMENII DE UTILIZARE					
- interior automobil	299,9	478,4	619,7	4,8	5,3
- exterior automobil	157,6	279,0	361,5	5,9	5,3
- motor şi pise mecanice	82,9	148,6	193,0	6,0	5,4
- alte utilizări	40,8	143,1	184,8	13,4	5,2

* estimări

Perspective în industria petrolului pe plan mondial

Creşterea cererii de ţiţei pe plan mondial va continua până în anul 2010. În timp ce în S.U.A şi Europa de vest, consumul de ţiţei va fi acelaşi sau va creşte puţin în a doua jumătate a decadei următoare, cererea în ţările în curs de dezvoltare, CSI, Europa centrală şi de este ca şi în China va creşte suficient de mult, astfel încât să compenseze un eventual declin în zona OECD. Pentru unele dintre aceste ţări "anii ţiţeiului " sunt de abia la început. În multe din aceste ţări, creşterea cererii se va remarca, în principal, în domeniul combustibilului pentru transport (terestru +aerian). Aceasta va avea implicaţii semnificative , pe termen lung, asupra aprovizionării industriei de rafinare a acestor pieţe. Politica de protecţie a mediului înconjurător, în practică,va avea o prioritate secundară în ţările în curs de dezvoltare şi de industrializare, deoarece prima prioritate va fi în viitor dezvoltarea economică în vederea micşorării nivelului sărăciei.

În ţările cu industrie dezvoltată acţiunile de reducere a poluării sunt accelerate. Aceste acţiuni însă sunt îndreptate în principal, spre îmbunătăţirea calităţii şi/ sau dirijarea creşterii consumului spre produsele petroliere existente, nu prin înlocuirea acestora cu alţi combustibili neconvenţionali.

International Energy Outlook(IEO) şi World Energy Outlook (IEA) au schiţat o perspectivă în industria petrolului pentru perioadele 1991-2000 şi 2000-2010. Astfel se apreciază că preţul ţiţeiului va creşte de la 20$ la 27$ în prima perioadă şi pînă la 38$ în anul 2010 (la valoarea $ din 1992). Deci în medie, preţul va fi 23$ până în 2010. Preţul în 1991 a fost de aprox. 19,50 $. Din 1992 acesta a scăzut la 18,30 $. In aceeaşi perioadă se prevede o creştere a cererii de la 1,4% la 1,8% pe an pentru perioada 1992-2000 şi de la 1,2 % la 1,3 % pentru perioada 2000-2010. Aceasta nu indică o constrângere a aprovizionării însă o creştere fermă a participării OPEC la producţia mondială.

Prin urmare, creşterea preţului prevăzută se bazează pe abilitatea OPEC de a mări preţurile.

Un factor destabilizator pentru OPEC ar putea fi în următorii câţiva ani, ridicarea sancţiunilor U.N. pentru Irak. Un alt factor negativ potenţial pentru OPEC poate fi exportul net al CSI. OPEC benficiază semnificativ în urma declinului exportului de ţiţei al ţărilor din CSI (care a scăzut de la 4 mil. barili pe zi în 1989 la 2,3 mil. în 1992). Însă declinul pare să se oprească. Datorită necesarului de valută forte şi a modestei creşteri a producţiei apreciată în prima jumătate a anilor '90, exporturile CSI vor putea creşte după 1995. Aceasta se pare că este intenţia managerilor din Rusia.

Cererea de ţiţei va creşte în perioada 1992-2000 cu aproape 9 mil. barili pe zi, din care 2/3 până la 3/4 se prevede să fie furnizate de OPEC. In plus, în anul 2000, această organizaţie va putea avea încă un excedent semnificativ de capacitate productivă. In aceste circumstanţe o prevedere a creşterii "reale" a preţului în anul 2000 faţă de nivelul din 1992 poate fi legată de optimismul producătorilor.

Prognozările efectuate arată o creştere semnificativă a cererii în perioada 2000-2010, de la 7 mil. barili pe zi la 15 mil. pe zi.O creştere a preţului real în această perioadă este mai probabilă decât pînă în 2000, deoarece grosul aprovizionării profitabile va proveni atunci de la câţiva membri OPEC, deşi vor apare unul

sau doi noi veniţi ca de exemplu Kazakstan.
Având în vedere nivelul cererii din 1993 pe plan mondial de 67 mil. barili pe zi, cererea de 86 mil. barili pe zi, prevăzută în anul 2010, poate apare ameninţătoare, deşi rata de creştere anuală este modestă.
Se pune întrebarea, dacă va fi suficient capital pentru o capacitate productivă de ţiţei. Această întrebare devine mai pertinentă în special în a doua perioadă a prognozei. Capacitatea pentru o cerere prevăzută pe plan mondial să crească de la 9 mil. barili pe zi la 10 mil. barili pe zi în perioada 1992- 2000 se pare că se va realiza în 1996 sau 1997. Aceasta se va întâmpla dacă sancţiunile exporturilor de ţiţei din Irak se vor ridica şi nu vor apare noi evenimente majore, care să afecteze mult curba producţiei. Dezvoltările în ţările OPEC până în anul 2000 se vor baza pe exploatarea zăcămintelor existente sau punerea în producţie a celor deja descoperite.
Adesea politicul interferă cu economicul. Unele ţări, incluzând Arabia Saudită, încă nu admit nici o investiţie străină în sectorul ţiţeiului, în amonte; altele au oferit termene iniţiale neatractive.În unele ţări există de asemenea constrângeri politice asupra investiţiilor impuse de companiile din ţările respective. Totuşi, în aceste zone tendinţa este clară spre formarea unor societăţi mixte. Aceasta se datoreşte faptului că este atractiv să investeşti într-un produs a cărei cerere va creşte şi al cărui cost al producţiei (în majoritatea ţărilor OPEC) reprezintă numai o parte a preţului de vânzare.Creşterea participării ţărilor OPEC la producţia mondială, împreună cu probabilitatea unor constrângeri asupra afluxului de capital străin pot conduce la creşterea preţului real în prima decadă a secolului următor mai degrabă decât în anii până în 2000.

Hydrocrabon Processing, nov. 1993, p.148 y

L.P.

Investiţii străine în industria amoniacului din China

Pentru a patra oară grupul Texaco - Alternate Energy va furniza tehnologia de gazeificare pentru instalaţii de amoniac în China. Noua instalaţie care va utiliza acest procedeu se va construi la Dalian. Instalaţia va produce 1000 t/zi amoniac pe baza gezeificării a 4700 barili/zi fracţii grele de ţiţei. Amoniacul va fi utilizat, apoi, pentru producerea ureei. Instalaţia va fi pusă în funcţiune de firma Dalian Chemical Industrial Corporation în 1995. Tehnologia de gazeificare a firmei Texaco este foarte uşor adaptabilă, putându-se utiliza, ca materie primă, cărbune, fracţii grele petroliere, cocs de petrol şi alte hidrocarburi pentru producerea gazului de sinteză. Procedeul are în vedere protecţia mediului înconjurător.
Dalian Chemical este al doilea mare producător de produse chimice din China . Odată cu punerea în funcţiune a instalaţiei menţionate, China îşi va putea satisface necesarul intern de îngrăşăminte cu azot.

Recent s-a anunţat creşterea producţiei de îngrăşăminte în 1993 cu 4,5 % faţă de nivelul din 1992 de peste 20 mil. t. Prioritate se va da completărilor, până în 1995, ale diverselor proiecte care sunt deja în construcţie.

Nitrogen, nr. 205, sep./oct 1993, p. 10

L.P.

Extinderea capacităţii de încărcare la Murmansk-Rusia

Murmansk, punctul cel mai nordic din Rusia în ceea ce priveşte exportul de roci fosfatice şi îngrăşăminte , îşi va extinde capacitatea de încărcare. Până în 1991, prin Murmansk se exporta numai roca din peninsula Kola.
Având în vedere că producătorii de îngrăşăminte din Rusia au nevoie de valută forte, au început să exporte şi îngrăşăminte prin Murmansk, în principal uree şi îngrăşăminte complexe NPK, MAP. În acelaşi timp, exporturile de rocă fosfatică, prin acest port, au scăzut făcând loc exportului de îngrăşăminte.
În cadrul planurilor de dezvoltare actuale, capacitatea de încărcare a îngrăşămintelor va creşte de la un nivel de aproximativ 2000 - 3000 t/zi la 1200 t/h. Extinderea capacităţii care va prelua capacitatea totală de încărcare a îngrăşămintelor la aproximativ 2,5 mil. t/an, va face posibilă încărcarea a 30000 vapoare pe zi.
Lucrările de construcţie pentru extinderea proiectului vor fi executate de o companie din Florida şi o companie de comercializare a îngrăşămintelor Agrovit care va avea rol de manager al proiectului, care totodată va asigura asistenţa financiară.
Proiectul va costa 10 mil. $, cu consideraţiile adiţionale în ruble.
Pe baza unui acord preliminar, 20% din preţul de contract se va fi plăti în dolari înainte ca lucrările să înceapă. Dezvoltarea de la Murmansk se apreciază să fie încheiată în anul 1994.

Nitrogen, nr. 205, sep./oct 1993, p. 13

L.P.

Investiţii străine în industria petrolului şi a gazelor în Venezuela

Pentru prima oară din 1976, când industria petrolului a fost naţionalizată, guvernul din Venezuela a încheiat contracte cu o serie de companii străine care să investească în sectorul ţiţei şi gaze din Venezuela şi în special în proiecte în domeniul gazelor naturale.
Actualul proiect se realizează pe baza unui acord între o filială a companiei PDVSA din industria de ţiţei şi gaze din Venezuela şi Royal Dutch Shell/Mitsubishi/Exxon. Denumit proiectul Christopher Columbus, acesta va cuprinde producţia de gaze într-un zăcământ marin şi construcţia unei conducte pentru extragerea acestora.
Sub incidenţa legii din 1975, când a fost naţionalizată industria ţiţeiului, acordurile în acest domeniu, între o companie din ţară şi un investitor străin pot fi încheiate

numai când un proiect este considerat în interesul naţiunii şi primeşte aprobarea de la ambele camere parlamentare din Venezuela.
Proiectul Christopher Columbus care este în desfăşurare timp de patru ani, va cuprinde o instalaţie cu o capacitate de lichefiere a gazelor de 6 mil. t / an.
Partenerii vor cumpăra sau vor concesiona şase nave cu capacitate de 50 000 dwt (dead weight tone) gaze naturale lichefiate (GNL). GNL vor fi îndreptate în special pe pieţele de pe coasta de est a SUA şi în Europa.

Nitrogen, nr. 205, sep./oct. 1993,p. 19

L.P.

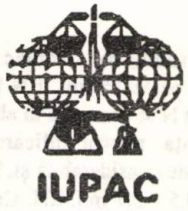
Situaţia producţiei amoniacului în Statele Unite

Deşi importul Statelor Unite de gaze naturale din Canada este în creştere, Natural Gaz Supply Association (NGSA), prevede că până în anul 2000, producţia internă va continua să aprovizioneze aproximativ 90% din cererea totală de gaze a SUA.
Ultimele previziuni realizate arată că preţul gazelor la "gura sondei ", care era de 2,25 $ /mil. Btu în 1992, va creşte ajungând la 3,10 $/mil. Btu la sfârşitul decadei.
Surplusul disponibil din Canada va completa necesarul pieţei din SUA în această perioada de tranziţie, însă un lucru este clar şi anume, nu poate fi asigurată pe termen lung o piaţă a prelucrării gazelor naturale. Astfel, producători de amoniac pot să se aştepte la costuri mari ale producţiei şi preţuri mult mai fluctuante ale gazelor.
Consumul de gaze naturale în industria amoniacului din SUA reprezintă mai puţin de 3% din consumul total de gaze. In Europa de vest cifrele corespunzătoare sunt puţin mai mari, de 6%. Diferenţa dintre cele două pieţe se datoreşte costurilor. In 1991, de exemplu, producătorii de amoniac din SUA plăteau un preţ mediu de 1,75/ $ mil. Btu pentru gazele necesare, în timp ce producătorii din Europa plăteau aproximativ 2,75 $/ mil. Btu.

În SUA, în ultimii şase ani consumul de amoniac a crescut considerabil ajungând la peste 15 mil. t N în 1992. Din acest total, 1,2-1,5 mil. t N se consumă în alte domenii decât îngrăşăminte. Piaţa pentru aplicarea directă a amoniacului pe culturi este considerabilă şi, în anii recenţi, a fost în medie de 3,5 - 3,7 mil. t.N. Cea mai mare proporţie a aplicării directe a amoniacului este consumată în US Cornbelt unde, faţă de o bază de 1$/t N, se oferă un considerabil avantaj de preţ faţă de alte îngrăşăminte cu azotat de amoniu , ca de exemplu, uree şi soluţie de uree- azot de amoniu (UAN). Astfel avantajul preţului oferit de amoniac faţă de soluţia UAN este adesea mai mare decât 110 $/t N.
În plus, amoniacul importat din Canada este transportat, în principal, prin conducte sau cu trenul.
Costurile estimative ale transporturilor de la Texas/Oklahoma la terminalul de la Midwest sunt de 15 $/t, de la US Gulf de 25$/t şi de la Alberta de 50$/t.
Importul din Canada este de aproximativ 1 mil.t/an.
Alţi furnizori de amoniac pentru SUA sunt: Trinidad şi Mexic.
În ceea ce priveşte exportul de amoniac din SUA, în anul 1992, acesta a scăzut la 430000 t ,cel mai mic nivel în ultimii 10 ani. Datorită costurilor scăzute ale gazelor, firma Unocal din Alaska este principalul exportator din SUA.
Perioada 1994-1995 promite să devină interesantă pentru industria gazelor naturale şi a amoniacului din SUA .In 1992, legislaţia a încurajat activitatea de exploatare a unor zone neconvenţionale.
Gradul de utilizare a capacităţilor, peste 100% în prezent, se prevede să scadă.
Compania Arcadian recent s-a decis să închidă instalaţia sa de amoniac de Lake Charles cu o capacitate de 420 mii t/an şi să cumpere instalaţii marine în Trinidad. Această hotărâre nu numai că o va face una din cele mai importante companii producătoare de amoniac, din SUA, ci va avea şi avantajul că va avea acces la materia primă, gazele naturale, din zona marină.

Nitrogen, nr. 205,sep./oct 1993,p.24

L.P.



Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC)

TABELUL GREUTĂȚILOR ATOMICE ALE ELEMENTELOR CU CINCI CIFRE SEMNIFICATIVE

Următorul tabel din 1991 al valorilor greutăților atomice standard cu cinci cifre semnificative a fost pregătit pentru publicare de către J.Cesario, N.N.Greenwood și H.S.Peiser din partea Comisiei pentru greutăți atomice și abundențe izotopice a IUPAC, Secția de chimie anorganică (II,1).

Detaliile și numărul de cifre semnificative prezentate în tabelul valorilor greutăților atomice standard ale elementelor, depășesc de multe ori necesitățile și interesele majorității utilizatorilor, pe care îi interesează mai mult durata în timp a cifrei folosite. Din această cauză, Comisia pentru greutăți atomice și abundențe izotopice a decis în 1987 să pregătească pentru publicare o versiune revizuită și pusă la zi a tabelului valorilor greutăților atomice pe 1991 cu cinci cifre semnificative, sau mai puține și în care incertitudinile să nu depășească certitudinea dată de cele cinci cifre. Atunci când pentru o greutate atomică se cunosc mai mult de cinci cifre semnificative, atunci aceasta se reduce la cinci cifre în mod simetric. Tabela anexată este prezentată într-o expectativă de a nu mai modifica aceste cifre o perioadă de timp mai îndelungată. Cu toate acestea, un număr de 29 de elemente prezintă o incertitudine mai mare de o unitate în cea de a cincea cifră semnificativă.

Publicat cu permisiunea IUPAC, materialul de față reprezintă o prelucrare oficială în limba română a articolului publicat în limba engleză în revista Chemistry International 1993, vol 15, nr.4 (July) pag.128 (vezi și Pure &Appl. Chem., 64,1519-1534(1992).

Traducerea și prelucrarea materialului au fost efectuate de dr.doc.D.I.Marchidan. Materialul a fost aprobat de Colectivul de Nomenclatură Chimică din cadrul secției de Științe Chimice a Academiei Române.

Tabelul 1

TABELUL GREUTĂȚILOR ATOMICE STANDARD(1991) CU CINCI CIFRE SEMNIFICATIVE, FAȚĂ DE MASA ATOMICĂ RELATIVĂ $Ar(^{12}C) = 12$

	Denumire	Simbol	Greutate atomică
1	Hidrogen	H	1,0079
2	Heliu	He	4,0026
3	Litiu	Li	6,941(2)
4	Beriliu	Be	9,0122
5	Bor	B	10,811(5)
6	Carbon	C	12,011
7	Azot	N	14,007
8	Oxigen	O	15,999
9	Fluor	F	18,998
10	Neon	Ne	20,180
11	Sodiu	Na	22,990
12	Magneziu	Mg	24,305
13	Aluminiu	Al	26,982
14	Siliciu	Si	28,086
15	Fosfor	P	30,974
16	Sulf	S	32,066(6)
17	Clor	Cl	35,453

	Denumire	Simbol	Greutate atomică
18	Argon	Ar	39,948
19	Potasiu	K	39,098
20	Calciu	Ca	40,078(4)
21	Scandiu	Sc	44,956
22	Titan	Ti	47,88(3)
23	Vanadiu	V	50,942
24	Crom	Cr	51,996
25	Mangan	Mn	54,938
26	Fier	Fe	55,847(3)
27	Cobalt	Co	58,933
28	Nichel	Ni	58,693
29	Cupru	Cu	63,546(3)
30	Zinc	Zn	65,39(2)
31	Galiu	Ga	69,723
32	Germaniu	Ge	72,61(2)
33	Arsen	As	74,922
34	Seleniu	Se	78,96(3)

	Denumire	Simbol	Greutate atomică
35	Brom	Br	79,904
36	Kripton	Kr	83,80
37	Rubidiu	Rb	85,468
38	Stronțiu	Sr	87,62
39	Ytriu	Y	88,906
40	Zirconiu	Zr	91,224(2)
41	Niobiu	Nb	92,906
42	Molibden	Mo	95,94
43	Tehneţiu	^{99}Tc	98,906
44	Rutêniu	Ru	101,07(2)
45	Rodiu	Rh	102,91
46	Paladiu	Pd	106,42
47	Argint	Ar	107,87
48	Cadmiu	Cd	112,41
49	Indiu	In	114,82
50	Staniu	Sn	118,71
51	Stibiu	Sb	121,76(3)
52	Telur	Te	127,60
53	Iod	I	126,90
54	Xenon	Xe	131,29(2)
55	Cesiu	Cs	132,91
56	Bariu	Ba	137,33
57	Lantan	La	138,91
58	Cesiu	Ce	140,12
59	Praseodim	Pr	140,91
60	Neodim	Nd	144,24(5)
61	Prometiu	^{147}Pm	146,92
62	Samariu	Sm	150,36(3)
63	Europiu	Eu	151,96
64	Gadoliniu	Gd	157,25(3)
65	Terbiu	Tb	158,93
66	Disprosiu	Dy	162,50(3)
67	Holmiu	Ho	164,93
68	Erbiu	Er	167,26(3)
69	Tuliu	Tm	168,93
70	Yterbiu	Yb	173,04(3)
71	Luteţiu	Lu	174,97

	Denumire	Simbol	Greutate atomică
72	Hafniu	Hf	178,49(2)
73	Tantal	Ta	180,95
74	Wolfram	W	183,84
75	Reniu	Re	186,21
76	Osmiu	Os	190,23(3)
77	Iridiu	Ir	192,22(3)
78	Platină	Pt	195,08(3)
79	Aur	Au	196,97
80	Mercur	Hg	200,59(2)
81	Taliu	Tl	204,38
82	Plumb	Pb	207,2
83	Bismut	Bi	208,98
84	Poloniu	^{210}Po	209,98
85	Astatin	^{210}At	209,99
86	Radon	^{222}Rn	222,02
87	Franciu	^{223}Fr	223,02
88	Radiu	^{226}Ra	226,03
89	Actiniu	^{227}Ac	227,03
90	Toriu	Th	232,04
91	Protactiniu	Pa	231,04
92	Uraniu	U	238,03
93	Neptuniu	^{237}Np	237,05
94	Plutoniu	^{239}Pu	239,05
95	Americiu	^{241}Am	241,06
96	Curiu	^{244}Cm	244,06
97	Berkeliu	^{249}Bk	249,08
98	Californiu	^{252}Cf	252,08
99	Einsteiniu	^{252}Es	252,08
100	Fermiu	^{257}Fm	257,10
101	Mendeleviu	^{258}Md	258,10
102	Nobeliu	^{259}No	259,10
103	Lawrenciu	^{262}Lr	262,11

REVISTA DE CHIMIE

Redacția: CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202, telefon 637 25 93 sau 637 65 00 int 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. România Filiala sector VI
cod fiscal 434344

Grafica : Dragoș Burcă ; Corectura: Amelia Constantinescu

SOCIETATEA DE CHIMIE ANALITICĂ DIN ROMÂNIA
anunţă :

A XII-A CONFERINŢĂ NAŢIONALĂ DE CHIMIE ANALITICĂ

Conferința organizată de Societatea de Chimie Analitică din România în colaborare cu Grupul de lucru pentru chimie analitică al Federației Societăților Europene de Chimie, va avea loc la Constanța în perioada 22 -24 septembrie 1994.
Lucrările se vor desfășura pe următoarele secțiuni: 1. Separare; 2. Metode electrometrice; 3. Metode spectrometrice; 4. Biochimie analitică; 5. Analize cu fascicol ; 6. Prelucrare de date; 7. Analize de mediu; 8. Controlul proceselor tehnologice ; 9. Aplicații specifice industriei.
Specialiștii, care doresc să prezinte lucrări la această manifestare științifică, sunt rugați să expedieze până cel mai târziu 1 iunie 1994 un rezumat de o pagină (maximum 200-250 cuvinte) bătut la mașină la două rânduri , cu titlul și numele autorului (autorilor) cu majuscule. Rezumatul trebuie prezentat în limba engleză pe hârtie format A4 (13x19 cm).
Pentru corespondență și relații suplimentare vă puteți adresa la :

SOCIETATEA DE CHIMIE
ANALITICĂ DIN ROMÂNIA
Bdul Republicii 13, sector 3, București,
România
cod. 70346, Telefon / Fax (40-1) 6310060

THE ROMANIAN SOCIETY OF ANALYTICAL CHEMISTRY

XII-th NATIONAL CONFERENCE ON ANALYTICAL CHEMISTRY

This Conference, organized by the Romanian Society of Analytical Chemistry and supported by the working Party on Analytical Chemistry of the Federation of European Chemical Societies, will take place in Constanța - Romania in September 22-24-th 1994.
The proceedings will be organized on the following sections : 1. Separation; 2.Electrometric methods; 3 Spectrometric methods; 4. Analytical biochemistry ; 5. Beam analysis; 6. Data processing; 7. Environmental analysis; 8. Process control; 9. Industrial specific applications.
The specialists interested in presenting papers at this scientific event are invited to submit abstracts of 200 - 250 words (1 page) , typed, double-spaced, with the title and name (s) of author(s) at the top, in capital letters, not later than June 1-st 1994. The abstract will be typed in English,on A4 white paper (i.e. 13x19 cm).
All correspondence and requests for further information should be addressed to:

ROMANIAN SOCIETY OF
ANALYTICAL CHEMISTRY
13, Republicii Blvd, Sector 3 Bucharest ,
70346 Romania
Tel/Fax (40-1)631.00.60

PRODPLAST S.A.

Produce şi comercializează toată gama de compounduri PVC granulate, tehnopolimeri armaţi cu fibră de sticlă şi cu umpluturi minerale, folii, filme, saci, sacoşe şi pungi din polietilenă, ţevi şi tuburi din PVC rigid, furtunuri din PVC, repere auto, o gamă variată de bunuri de larg consum obţinute prin injecţie, matriţe, duze, capete de extrudere şi calibroare.

Nu ezitaţi să ne contactaţi, noi fiind deschişi la orice formă de colaborare în scop de afaceri.

PRODPLAST S.A.
Str. Ziduri Moşi nr. 23, Sector 2, 73342 - Bucureşti
Telefon: (01) 635.16.00
Telefax: (01) 312.78.45
Telex: 11759

ARCA S.A. Botoşani

Societatea Comercială ARCA S.A. Botoşani produce o gamă larga de articole tehnice din cauciuc marca MOLDFLEX.

- benzi transportoare
- garnituri presate
- garnituri profilate
- furtunuri de medie şi înaltă presiune
- curele trapezoidale
- curele pentru variatoarele de viteză ale maşinilor agricole

Performanţele tehnice ale produselor Societăţii Comerciale ARCA S.A. corespund celor mai înalte exigenţe.

Societatea Comercială ARCA S.A. Botoşani stă la dispoziţia dumneavoastră pentru relaţii şi oferte.

Societatea Comercială ARCA S.A. - Botoşani

Calea Naţională nr. 2A
Nr. înregistrare: J 07/66/1991
Cont: 301480401 BCR Botoşani

Telefon: (098) 51.57.07; (098) 51.43.89
Fax: (098) 51.67.27
Telex: 24260

Stimaţi colaboratori,

● Vă informăm că începând cu anul 1994 manuscrisul articolului dvs. , predat pentru publicare în Revista de Chimie sau Materiale Plastice, este considerat ca *bun de tipar* redacţia, asumându-şi responsabilitatea respectării acestuia.

● Redacţia noastră a trecut la ortografia cu "â" şi cu forma "sunt". In consecinţă rugăm colaboratorii noştrii ca la redactarea manuscriselor să ţină seama de aceste reguli.

● Dacă doriţi să fiţi cunoscuţi pe piaţa internă şi externă, apelaţi cu încredere la serviciile Societăţii Comerciale CHIMINFORM DATA S.A., care vă oferă permanent posibilitatea de a insera în paginile publicaţiilor tehnice Revista de Chimie şi Materiale Plastice, programe publicitare privind activităţile societăţii dumneavoastră.

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1953

PERUSE THE ROMANIAN
PUBLICATIONS

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

Which will keep you informed about the most recent progress achieved in the field of chemical processes ,chemical engineering and chemical equipment research; these magazines also publish articles concerning the production scientifical organization, products quality, new products and grades, technical personnel training and specialization.
On request, the editorial staff can dispatch the whole translation of entire articles or more complete abstracts.

Subscriptions *can be made at the following address:*
CHIMINFORM DATA S.A. ROMANIA, Bucharest 139, Calea Plevnei, sector 6 ,POB 12-202, Telephone :(01)637-65-00/22 or (01)637-25-93, Fax :(01)312-31-60

Subscription price *:US$144/Yr.. for Revista de Chimie*
US$ 60/Yr.. for Materiale Plastice

METTLER - TOLEDO

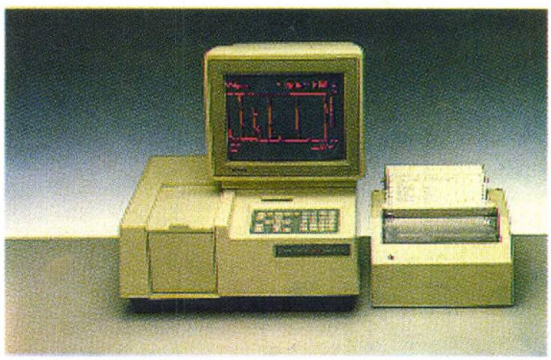
METTLER TOLEDO

vă oferă:

- TITRATOARE
  (Karl Fischer, Potențiometrice)
- SPECTROFOTOMETRE UV-VIS
- *p*H-METRE
  (de laborator și portabile)
- VISCOZIMETRE ROTAȚIONALE TIP BROOKFIELD
  (de laborator și portabile)
- APARATE PENTRU ANALIZĂ TERMICĂ (DSC, TGA, TMA)

- APARATE PENTRU DETERMINĂRI FIZICO-CHIMICE (punct de topire, de fierbere, de rouă, de picurare, de înmuiere)
- REACTOARE DE LABORATOR
- FLAMFOTOMETRE
- COLORIMETRE

1994 APR 19



- TURBIDIMETRE
- Ddensitometre/Greutate specifică
- ANALIZOR DE CLORURI
- ANALIZOR DE CO_2
- BALANȚE

prin:

O.F. Systems srl

Str. AL. ŞERBĂNESCU Nr. 25
Bloc 7N, Etaj 2, Sector 1, POB 52-5
BUCUREŞTI ROMÂNIA
Telefon: 40-1-212 07 27
40-1-212 10 69
40-1-212 10 70
Fax: 40-1-212 08 31

E 1446

martie 1994, vol 45
Chem. Abs.
RCBUAU 45(3) - 1994
ISSN 0034 - 7752

CHIMIE
PETROCHIMIE
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
INGINERIE CHIMICA
DIN ISTORIA CHIMIEI
PROTECTIA MEDIULUI
MARKETING-MANAGEMENT

3 '94

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

Your Business Partner is:

"RAFIROM" S.A. is a holding company set up in 1991 by reorganizing 24 state-owned companies with industrial, trade, research-engineering, maintenance-repair activities in the field of crude oil processing and petrochemistry.

MAIN ACTIVITIES OF THE COMPANIES ASSOCIATED TO "RAFIROM" S.A.

- Trading activities in the field of supply and distribution of crude oil, petroleum and petrochemical products.
- Production of olefins, aromatics, polymers, elastomers and basic petrochemical products
- Research-engineering in the field of crude oil processing and petrochemistry
- Maintenance-repair in the refining and petrochemical industry
- Production of lube oil additives and corrosion inhibitors
- Crude oil processing in refineries
- Production of catalysts

COOPERATION OPPORTUNITIES IN ROMANIA

The companies associated to "RAFIROM" S.A.. Holding offer the following cooperation opportunities to the possible partners:

- Building of distribution stations for liquid fuels, including LPG.
- Import of Know-how, technologies, licences, equipment etc.
- Setting up of joint ventures with foreign partners
- Modernization and revamping of existing plants
- Technical-economic expert appraisements

70039 BUCHAREST, 202 A SPL. INDEPENDENŢEI, SECT. 6
ROMÂNIA
Tel: 401-6377320, Telex 11133 rafir r, Fax: 401-3124991
Registered CCI J/40/5755/1991

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ♦ România

martie 1994
vol. 45, pag. 175 - 270
Chem. Abs.:
RCBUAU 45(3)175-270(1994)
ISSN 0034-7752

ORSZÁGOS KÖZPONT 1883 KÖNYVTÁR MŰSZAKI INFORMÁCIÓS

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, EMIL G. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL Gh. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

3

A.EMANDI, O.MAIOR, M.NEGOIU şi L.LAZĂR	179-182	Coloranţi pe bază de 1-(2-benzotiazolil)-3-metil-5-pirazolonă
M.SAFTA	183-187	Săruri ale 2-cian-2-hidroxiiminoacetamidei şi ale derivatului său N-carbamoilic cu baze organice azotate
M.CONTINEANU	188-194	Studiul radicalilor formaţi la radioliza polietilentereftalatului
S.G.IONESCU, T.ONCESCU şi N.POPA	195-200	Cinetica şi randamentele cuantice ale fotooxidării Fe(II) în sistemul fotocromic fier-iod•I
D.NEGOIU şi T.ROŞU	201-207	Proprietăţi electrice, termice şi termocromice ale combinaţiilor de tip M_xHgI_4.III
E.PINCOVSCHI şi E.I.SĂLCIANU	208-212	Cinetica procesului de reducere catalitică a dioxidului de sulf cu oxid de carbon. II. Parametrii cinetici ai procesului de reducere în puls cromatografic
T.DOBRE şi O.FLOAREA	213-223	Absorbţia în coloană cu umplutură mobilă a gazelor rezultate la atacul nitric al fosforitelor
I.ION, A.C.ION şi L.BARBU	224-228	Metodă spectrofotometrică de determinare a cadmiului din roci fosfatice
T.ŞTEFAN	229-233	Tehnici polarografice utilizate în analiza de urme. Studiu comparativ
V.COJOCARU, V.DĂSCĂLESCU, M.V.POPA, S.JIPA, R.SETNESCU şi T.SETNESCU	234-244	Influenţa iradierii asupra coroziunii unor oţeluri inoxidabile
A.PAVEL	245-257	Consideraţii privind analizele tehnice de accidente şi avarii
K.LANKENAU	258-265	Centrul de informare specializată FIZ Karlsruhe şi reţeaua internaţională de informare ştiinţifică şi tehnică STN International

Brevete 228,244 ♦ Conjunctură economică 270 ♦ Informaţii tehnico – ştiinţifice 266

CONTENTS

A.EMANDI, O.MAIOR, M.NEGOIU, L.LAZĂR
1-(2-Benzothiazolyl)-3Methyl-5-Pyrazolone Based Dyes 179

M.SAFTA
Salts of 2-Cyan-2-Hydroxyiminoacetamide and of Its N-Carbamoyl Derivative with Nitrated Organic Bases 183

M.CONTINEANU
A Study upon the Radicals Formed in the Polyethylenetherephthalate Radiolysis 188

S.G.IONESCU, T.ONCESCU, N.POPA
Kinetic and Quantic Yields of Fe (II) Photooxidation in the Fe-Iodine (I) Photochromic System 195

D.NEGOIU, T.ROŞU
Electric, Thermal and Thermomechanical Properties of the M_xHgI_4 Type Combinations 201

E.PINCOVSCHI, E.I.SĂLCIANU
Kinetic of the Sulphur Dioxide Reduction Process with Carbon Oxide. II. Kinetic Parameters of the Chromatographic Pulse Reduction Process 208

T.DOBRE, O.FLOAREA
Mobile Packing Column Adsorption of Gases Resulting from the Phosphorites Nitric Attack 213

I.ION, A.C.ION, L.BARBU
Spectrophotometric Method for Cadmium Determination in Phosphate Rock 224

T.ŞTEFAN
Polarographic Techniques Used in the Traces Analyses. A Comparative Study 229

V.COJOCARU, V.DĂSCĂLESCU, M.V.POPA, S.JIPA, R.SETNESCU, T.SETNESCU
Irradiation Influence upon Some Stainless Steels Corrosion 234

A.PAVEL
Some Considerations Concerning the Technical Analyses of Accidents and Failures 245

K.LANKENAU
FIZ Karlsruhe Specilized Information Centre and the International Technical-Scientific Information Network - STN International 258

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to :
Revista de Chimie,R-77131,Bucureşti,Calea Plevnei nr.139,C.P. 12-202,România

SOMMAIRE

A.EMANDI, O.MAIOR, M.NEGOIU, L.LAZAR
Colorants à base de la 1-(2-benzothiazolyle)-3-methyle-5-pyrazolone 179

M.SAFTA
Sels de la 2-cyan-2-hydroxyiminoacétamide et de son dérivé N-carbamoilique à bases organiques azotates 183

M.CONTINEANU
Etude des radicales formé à la radiolyse du polyéthylentéréphtalate 188

S.G.IONESCU, T.ONCESCU, N.POPA
Cinétique et les randements quantiques de la photooxydation du Fe(II) dans le système photochromique fer-iode. I. 195

D.NEGOIU, T.ROŞU
Propriétés électriques, thermiques et thermochromiques des combinaisons de type M_xHgI_4. III. 201

E.PINCOVSCHI, E.I.SĂLCIANU
Cinétique du processus de réduction catalytique du dioxyde de soufre à oxyde du carbon. II. Paramètres cinétiques du processus de réduction du pouls chromatographique 208

T.DOBRE, O.FLOAREA
Absorbtion en colonne à garnissage mobile des gaz résultés à l'attaque nitrique des phosphorites 213

I.ION, A.C.ION, L.BARBU
Méthode spectrophotométrique de détermination du cadmium des roche phosphatiques 224

T.ŞTEFAN
Techniques polarographiques utilisées dans l'analyse des traches. Etude comparative 229

V.COJOCARU, V.DĂSCĂLESCU, M.V.POPA, S.JIPA, R.SETNESCU, T.SETNESCU
Influence de l'irradiation sur la corosion de quelques aciers inoxydables 234

A.PAVEL
Considérations concernant les analyses techniques d'accidents et d'avaries 245

K.LANKENAU
Centre d'information spécialisée FIZ Karlsruhe et réseau international d'information scientifique et technique STN International 258

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'addresser à:
Revista de Chimie,R-77131,Bucureşti,Calea Plevnei nr.139,C.P. 12-202,România

INHALT

A.EMANDI, O.MAIOR, M.NEGOIU, L.LAZAR
Farbstoffe auf Grund von 1-(2-Benzotiazolyl)-3-Methyl-5-Pyrazolon 179

M.SAFTA
Salze des 2-Zyan-2-Hydroxyiminoazetamids und dessen N-karbamoylischen Derivaten mit organischen, nitrierten Basen 183

M.CONTINEANU
Studium betreffend die bei der Radiolyse des Polyäthylenterephtalats erhaltenen Radikale 188

S.G.IONESCU, T.ONCESCU, N.POPA
Kinetik und quantische Ausbeute der Photooxydation des Fe(II) im photochromischen System Eisen-Jod (1) 195

D.NEGOIU, T.ROŞU
Elektrische, thermische und thermochromatische Eigenschaften der Kombinationen der Art M_XHgI_4. III. 201

E.PINCOVSCHI, E.I.SĂLCIANU
Kinetk des katalytischen Reduktionsprozesses des Schwefeldyoxyds mit Kohlenstoffoxyd. II. Die kinetischen Parameter des Reduktionsprozesses im chromatographischen Puls 208

T.DOBRE, O.FLOAREA
Ansorbtion in die Kolonne mit mobilem Bett, für die Gase welche infolge vom nitrischen Angriff der Phosphorite entstehen 213

I.ION, A.C.ION, L.BARBU
Spektrophotometrische Methode zur Bestimmung des Kadmiums aus phosphatischem Gestein 224

T.ŞTEFAN
Polarographische Verfahren welche bei den Spuranalysen angewandt werden. Vergleichsstudium 229

V.COJOCARU, V.DĂSCĂLESCU, M.V.POPA, S.JIPA, R.SETNESCU, T.SETNESCU
Einfluss der Bestrahlung auf die Korrosion einiger nichtrostenden Stähle 234

A.PAVEL
Betrachtungen betreffend die technischen Analysen, betreffend Unfalle und Betriebsstörungen 245

K.LANKENAU
Das Zentrum für Fachinformazion FIZ Karlsruhe und das internationale Netz für wissenschaftliche und technische Information STN International 258

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern ,wenden Sie sich bitte an :
Revista de Chimie,R-77131,Bucureşti,Calea Plevnei nr.139,C.P. 12-202,România

СОДЕРЖАНИЕ

А.ЕМАНДИ,О.МАЙОР,М.НЕГОЮ,Л.ЛАЗЭР
Красители на основе 1- (бензотиазолил)-3-метил 5-пиразолон 179

М.САФТА
Соли 2-циан-2-гидроксииминоацетамида и его N-карбамоильного производного с нитратными органическими основами 183

М.КОНТИНЯНУ,И.МИХАЛЧЯ
Изучение радикалов образованные при радиолизе полиетилентерефталата 188

С.Г.ИОНЕСКУ,Т.ОНЧЕСКУ,Н.ПОПА
Кинетика и квантованные выходы фотоокисления Fe(II) в фотохромовой системе железо-йод. (I) 195

Д.НЕГОЮ,Т.РОШУ
Электрические,термические и термохромовые свойства у соединений типа $M_xH_gI_4$.III 201

Е.ПИНКОВСКИ,Е.И.СЭЛЧИАНУ
Кинетика процесса каталитического восстановления сернистого газа с угарным газом. II.Кинетические параметры процесса восстановления в хромоватографическом пульсе 208

Т.ДОБРЕ,О.ФЛОАРЯ
Абсорбция в насадочной подвижной колонне газов в следствии нитрической протравки фосфоритов 213

И.ИОН,А.К.ИОН,Л.БАРБУ
Спектрофотометрический метод определения кадмия из фосфатных пород 224

Т.ШТЕФАН
Полярографические техники употребляемые в анализе следов.Сравнительное исследование 229

В.КОЖОКАРУ,В.ДЭСКЭЛЕСКУ,М.В.ПОПА,С.ЖИПА,Р.СЕТНЕСКУ,Т.СЕТНЕСКУ
Влияние облучении на коррозию нержавеющих сталей 234

А.ПАВЕЛ
Рассмотрение технических анализов при несчастных случаев и аварий 245

К.ЛАНКЕНАУ
Специализированный информационный центр ФИЗ КАРЛСРУЕ и международная сеть научного информирования и техника СТН ИНТЕРНАЦИОНАЛЬ 258

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу : Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202

ANCA EMANDI
OVIDIU MAIOR
MARIA NEGOIU
LAURENȚIU LAZĂR

Coloranți pe bază de 1-(2- benzotiazolil)-3-metil--5-pirazolonă

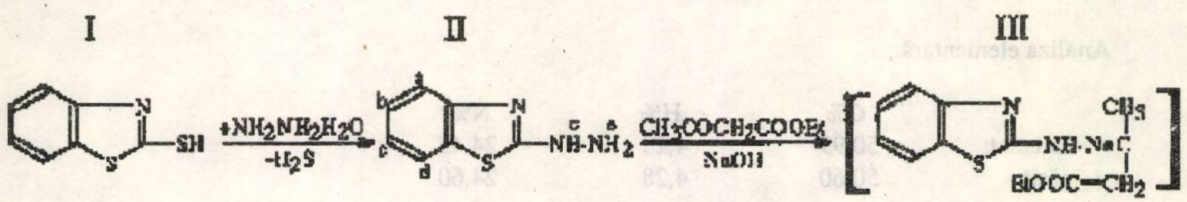
C.Z.:667.212

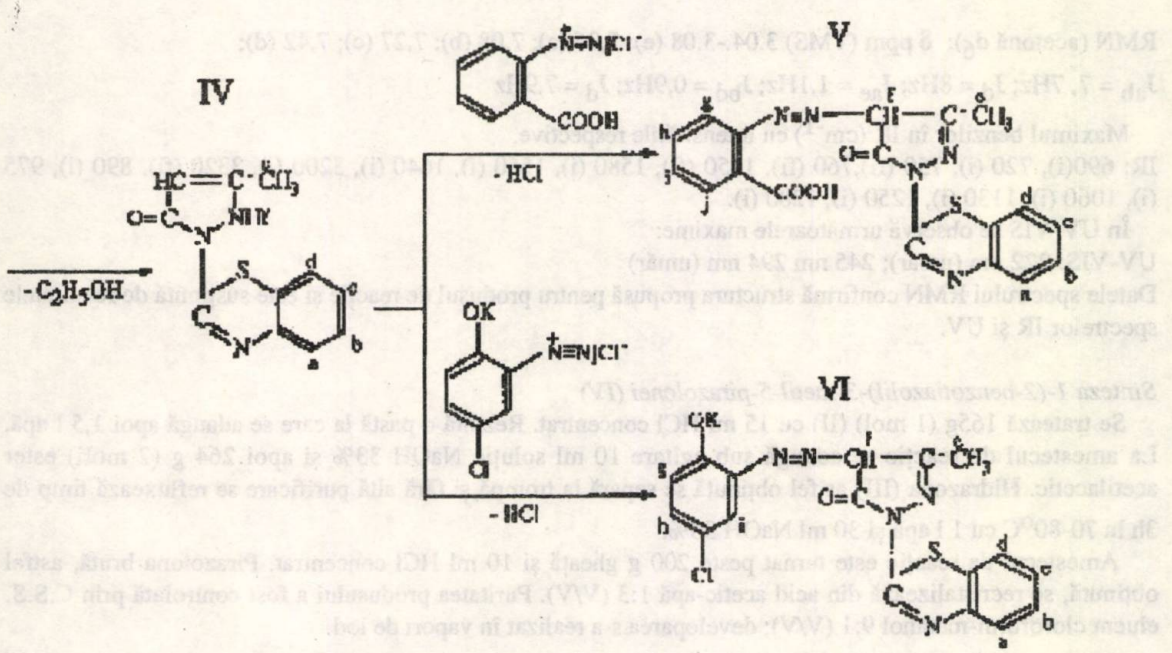
Synthesis of 1-(2-Benzothiazolyl)-3-methyl-5-pyrazolone and its coupling with diazonium salts of anthranilic acid and 2-amino-4-chlorophenol are described. The resulted products were analyzed and characterized by physico-chemical methods.

Având în vedere utilizarea compușilor azo-pirazolonici în industria coloranților sau ca reactivi analitici, în ultimele decade se constată un interes crescând al cercetătorilor pentru sinteza de noi derivați din această clasă de substanțe [1-4, 7-16].

Pe de altă parte derivații substituiți ai benzotiazolului au o importanță deosebită pentru sinteza coloranților cationici și de dispersie [8], astfel că, înlocuirea nucleului benzenic din poziția 1 a 1-fenil-3-metil-5-pirazolonei cu benzotiazolul, se poate considera ca reprezentând interes pentru obținerea unor astfel de coloranți.

Cele arătate mai sus justifică cercetările pentru această clasă de compuși, în care se înscriu și preocupările autorilor.





Chim. ANCA EMANDI, prof.dr.chim., OVIDIU MAIOR, conf. dr.chim. MARIA NEGOIU, Universitatea - București, Facultatea de Chimie ; ing. LAURENȚIU LAZĂR, Universitatea Politehnică București

Prin tratarea 2-marcaptobenzotiazolului I cu hidrat de hidrazină se obține hidrazina corespunzătoare II, substanță care prin tratare cu ester acetilacetic duce la produsul intermediar III, din care prin ciclizare rezultă 1-(2-benzotiazolil)-3-metil-5-pirazolonă IV. Prin cuplarea 1-(2-benzotiazoiil) - 3- metil -5-pirazolinei cu sărurile de diazoniu ale acidului antranilic respectiv, a 2-amino-clorofenolului, se obțin coloranții azoici corespunzători V și VI, conform schemei .

Partea experimentală

Spectrele RMN au fost înregistrate în $(D_3C)_2SO$, utilizându-se TMS ca etalon intern, la un aparat Varian-Gemini, la 300Hz. Spectrele IR au fost înregistrate la un aparat UR-20 (RDG) în pastilă de bromură de potasiu. Spectrele UV-VIS au fost înregistrate pe un aparat UV-VIS Carl-Zeiss Jena DDR, în soluții etanolice. Punctele de topire au fost determinate în capilară deschisă.

Sinteza 2-benzotiazolilhidrazinei (II)

Se dizolvă prin încălzire pe baie de apă la 70-80°C 134g (0,8 moli) (I) în 800 ml aetanol. După dizolvarea completă a 2-mercaptobenzotiazolului, se adaugă în porțiuni mici și sub agitare continuă 200g soluție hidrat de hidrazină 8% (3,2 moli).
Amestecul de reacție se refluxează 13,5h. Sfârșitul reacției a fost controlat prin C.S.S. eluent *n*- C_4H_9OH-C_2H_5OH-NH_4OH-H_2O 100:20:1:44 (V/V/V/V). Developarea s-a făcut în vapori de iod.
2-Benzotiazolilhidrazina se depune ca precipitat la răcirea soluției.
După filtrare la presiune redusă se recristalizează din etanol-apă 1:4 (V/V). În C.S.S. $R_f = 0,96$.

Randament 80%; p.t. = 199-200°C lit. (5) 199,5; (6) = 197 - 199°C.

Analiza elementară:

	C%	H%	N%
calculat:	50,99	4,23	24,45
găsit:	50,60	4,28	24,60

RMN (acetonă d_6): δ ppm (TMS) 3.04.-3.08 (e); 7,96 (a); 7,08 (b); 7,27 (c); 7,42 (d);
$J_{ab} = 7, 7Hz$; $J_d = 8Hz$; $J_{ae} = 1,1Hz$; $J_{bd} = 0,9Hz$; $J_d = 7,9Hz$

Maximul benzilor în IR (cm^{-1}) cu intensitățile respective.
IR: 690(i), 720 (i), 750 (fi),760 (fi), 1450 (fi), 1580 (i), 1560 (i), 1640 (i), 3200 (i), 3320 (fi), 890 (i), 975 (i), 1060 (i), 1130 (i), 1250 (i), 1280 (i).
În UV-VIS se observă următoarele maxime:
UV-VIS: 222 nm (umăr); 245 nm 294 nm (umăr)
Datele spectrului RMN confirmă structura propusă pentru produsul de reacție și este susținută de rezultatele spectrelor IR și UV.

Sinteza 1-(2-benzotiazolil)-3-metil-5-pirazolonei (IV)

Se tratează 165g (1 mol) (II) cu 15 ml HCl concentrat. Rezultă o pastă la care se adaugă apoi 1,5 l apă. La amestecul de reacție se adaugă sub agitare 10 ml soluție NaOH 33% și apoi 264 g (2 moli) ester acetilacetic. Hidrazona (III) astfel obținută se separă la trompă și fără altă purificare se refluxează timp de 3h la 70-80°C cu 1 l apă și 30 ml NaOH 33%.

Amestecul de reacție este turnat peste 200 g gheață și 10 ml HCl concentrat. Pirazolona brută, astfel obținută, se recristalizează din acid acetic-apă 1:3 (V/V). Puritatea produsului a fost controlată prin C.S.S. eluent cloroform-metanol 9:1 (V/V); developarea s-a realizat în vapori de iod.

$R_f = 0,8$; randament 50%; p.t. 210-211°C.

Analiza elementară:

	C%	H%	N%
calculat:	57,14	3,89	18,18
găsit:	57,28	3,85	18,16

RMN:δ_{ppm} (TMS) 8,04(a); 7,37(b); 7,50(c); 7,85(d); 2,25(e); 8,31(f);
J_{ab}=7,6Hz ; J_d=8,1Hz; J_{ac}=1Hz; J_{bd}=1Hz; J_d=7,8Hz

Semnalul de la carbonul C_4 din nucleul pirazolonic care apare la δ 5,30-5,41ppm în unele pirimidil pirazolone (11) iar în compusul IV la 5,31ppm confirmă existența formei tautomerice iminică și pentru această substanță.

IR: (cm^{-1}); 720(i); 755(i); (umăr)-760(fi); 1000(m); (umăr)-1020(i);
1150(i); 1180(i); 1360(fi); 1430(i); 1530(fi); 1630(fi); 1650(fi)

UV-VIS; 222 nm (umăr); 247 nm (umăr); 257 nm; 300 nm

Datele spectrului RMN confirmă structura propusă pentru produsul de reacție și este susținută de rezultatele spectrelor IR și UV.

Sinteza 1-(2-benzotiazolil)-3-metil-4-(2-carboxifenilazo)-5-pirazolonei (V)

1,5g (0,01 moli) acid antranilic se dizolvă în 50 ml metanol apoi se adaugă 3 ml HCl concentrat și se răcește la -5-0°C, când se picură încet și sub agitare o soluție formată din 1g $NaNO_2$ în 5 ml apă. Sarea de diazoniu, astfel obținută, se adaugă în porțiuni mici timp de 10 min peste soluția cuplantei (IV) răcită la 0-5°C.

Soluția cuplantei (IV) se obține din 2,5g (0,01 moli) (IV) și 1 ml NaOH 42%, peste care se adaugă 50 ml metanol. După adăugarea sării de diazoniu peste soluția cuplantei, se continuă agitarea timp de 1h, apoi se adaugă 15 ml NH_4OH concentrat și se lasă 24h.

Se precipită colorantul de culoare portocalie, cu 30 ml soluție HCl 6N. Colorantul obținut se separă prin filtrare și se recristalizează din ciclohexanol. Puritatea s-a verificat prin C.S.S. (eluent cloroform-metanol 9:1 (V/V), developare în vapori de iod. R_f = 0,88.

Randamentul 60%, p.t. 262-263°C.

Analiza elementară:

	C%	H%	N%
calculat:	57,00	3,42	18,43
găsit:	57,20	3,55	18,42

RMN: δ_{ppm} (TMS) 8,06(a); 7,51(b); 7,76(c); 7,88(d); 2,29(e); 3,96(f); 8,06(g); 7,39(h); 7,35(i); 8,05(j);
J_{ab}=7,7Hz; J_{cd}=8Hz; J_{ac}=1Hz; J_{bd}=1Hz; J_{cb}=7,9Hz; J_{gh}=7,9Hz; J_{ij}=7,9Hz; J_{gi}=0,9Hz; J_{hj}=0,9Hz

IR(cm^{-1}): 755(fi); 780(fi); 790(i); 930(i); 970(i); 1010(i); 1061(i); 1110(i); 1190(i); 1220(i); 1260-1280(fi); 1325-1330(fi); 1445(fi); 1530-1550((fi); 1590(i); 1700(fi); 2085(i); 2930(fi);

UV-VIS(nm); 222; 471-510; 675

Datele spectrului RMN confirmă structura propusă pentru produsul de reacție și este susținută de rezultatele spectrelor IR și UV-VIS.

Sinteza 1-(2-benzotiazolil)-3-metil-4-(1-hidroxi-4-clor-2 -fenilazo)-5-pirazolonei (VI)

1,43g (0,01 moli) 2-amino-4-clor-fenol se solubilizează în 50 ml metanol și se adaugă sub agitare 3 ml HCl concentrat răcind la 0-5°C.

Se picură peste această soluție 5 ml soluție apoasă 1N de azotit de sodiu, timp de 15 min și se continuă agitarea timp de 1h.

Peste soluția sării de diazoniu astfel obținută, se picură timp de 10 min, sub agitare, soluția cuplantei formată din 2,31g (0,01 moli) (IV), 1 ml NaOH 40% și 50 ml metanol și răcită la 0-5°C.

Se agită amestecul de reacție o oră. Se adaugă apoi 5 ml hidroxid de amoniu concentrat și se lasă 48 h, după care se precipită colorantul cu 25 ml soluție diluată HCl 13%.

Colorantul brut roșu-grena se recristalizează din soluție apoasă de KOH 2% și se separă ca sare de potasiu. Puritatea s-a controlat prin C.S.S. eluent cloroform-metanol 8:2 (V/V), developare cu iod.

R_f=0,90; randamentul reacției este 60%; p.t. peste 340°C.

Analiza elementară:

	C%	H%	N%
calculat:	51,06	29,26	18,61
găsit:	51,03	29,23	18,60

RMN: δ_{ppm} (TMS) 7,95(a); 7,28(b); 7,43(c); 7,80(d); 2,40(e); 5,45(f); 6,84(g); 7,03(h); 7,43(i);

J_{ab}=7,7Hz; J_{cd}=7,9Hz; J_{ac}=1Hz; J_{bd}=1Hz; J_{cb}=7,6Hz; J_{gh}=7,2Hz

IR (cm^{-1}): 750(i); 780(m); 810(m); 835(m); 930(m); 1000(i); 1110(m); 1190(i); 1280(i); 1330(i); 1360(i); 1380(i); 1440(i); 1460-1470(i); 1520(i); 1620(i); 2173-2114(fi)

UV-VIS (nm): 222(umăr); 257-298; 355

Datele spectrului RMN confirmă structura propusă pentru produsul de reacție fiind susținută de rezultatele spectrelor IR și UV-VIS.

Concluzii

A fost sintetizată 1-(2-benzotiazolil)-3-metil-5-pirazolonă (IV), care a fost utilizată ca materie primă pentru obținerea a doi coloranți azo-pirazolonici (V și VI).

Produșii sintetizați au fost caracterizați prin spectre ^{1}H-RMN, IR și UV-VIS, iar puritatea lor a fost confirmată prin cromatografie în strat subțire și analiză elementară.

Bibliografie

1. FIERZ,D. și BLANQEY, L., Farben Chemie, Berlin, p. 207
2. KOHEI,I., C.A. **50**, 2552, 1956
3. BRAND,H,M, Synthese en Stabiliteit van pyrazol-5-on Azomethine Kleurstaffen, Dissertatie, Technische Universiteit Delft, 1988
4. NISHINO,L., NISHINO, A., KUROKI, N., și KONISHI,K., J. Chem. Soc. Japan., **62**, 1959, p. 552
5. BOGGUST, W., și COCKER, W., J. Chem. Soc., 1949, p. 362
6. KATZ, L., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 4009
7. BALTA, E., Chimie Analitică, **2**, 1972, p. 262
8. TĂRĂBĂȘANU, C., FLORU, L., și FRANK, E.T., Rev. Chim., (București), **24**, 1973,
9. FISEL, S. și ȘTEFĂNESCU, E., Rev. Chim. (București), **31**, 1980, p. 484
10. URSEANU, L. și TEODORESCU, M., Rev. Chim. (București), **31**, 1980, p. 145
11. CRISTEA, I. și FĂRCĂȘANU, V., Rev. Chim. (București), **38**, 1987, p. 647
12. URSEANU, F., BOZGA, R., NIȚULESCU, D. și LUCHIAN, A., Rev. Chim. (București),**39**, 1988, p. 477
13. SEBE, I., FLORU, L., IONESCU,D. și VLĂDESCU, C., Rev. Chim. (București) **34**, 1983, p. 398
14. SANIELEVICI,H. și URSEANU, F., Sinteza de intermediari aromatici, Ed. Tehnică ,București, **2**, 1983, p. 254
15. SHUKLA, P. R. și SRIVASTAVA, C., J. Indian Chem. Soc., LVIII, 1981, p. 937
16. BATTISTI, R., J. Soc. Dye. Color., **96**, 1980, p. 414

Intrat în redacție: 14V 1991

MARIUS SAFTA

Săruri ale 2-cian- 2-hidroxiiminoacetamidei şi ale derivatului său N- carbamoilic cu baze organice azotate

C.Z.: 547.781.1

By mixing alcoholic or aqueous equimolar solutions of 2-cyan-2-hydroxyimino-acetamide, or 2-cyan-2-hydroxyimino-N-carbamoyl-acetamide respectively, and nitrated organic base, the corresponding ammonium salts are obtained. The ammonia, triethylamine, diethanolamine, guanidine and aminoguanidine, 8-hydroxyquinoline, imidazole and benzoimidazole salts with 2-alkyl(aryl)-2-imidazoline, benzotriazole and amino-s-triazine were prepared, being characterized by the melting points, IR spectroscopy and elementary analysis. The IR spectra are discussed, finding out that amino-s-triazines are also protonated to heterocyclic nitrogen, and also a proportionality between the C=N vibration intensity and the protonated base basicity.

Sărurile şi derivaţii alcoxilaţi ai 2-cian-2-hidroxiiminoacetamidei (cianacetamidoxinei) (I), precum şi ai 2-cian-2-hidroxiimino-N-carbamoilacetamidei (2-cian-2-hidroxiiminoacetilureei) (II) posedă acţiune antimanică [1-5], dar sunt activi şi faţă de alte boli ale plantelor [6]. Dintre aceştia 2-cian-2-metoxiimino-N-etilcarbamoilacetamida, cunoscut sub numele de Cymoxanil (Curzate, DPX-3217), lansat de către firma Du Pont, este utilizat pe scară largă în combaterea manei [3-5].

Oximele propriu- zise, cianacetamidoxima (I) şi derivatul său N-carbamoilic (II) [1,7-8) formează săruri stabile nu numai cu ionii metalici [1-4, 6-10], dar şi cu aminele alifatice [1-2, 6, 11], datorită faptului că sunt acizi mai tari decât oximele obişnuite: constanta de aciditate a cianacetamidoximei este $pK_a = 5,2$ [12].

O comportare chimică asemănătoare s-a semnalat şi în cazul 2-cian-2-hidroxiiminoacetatului de etil, a cărui aciditate sporită - $pK_a = 4,6$ [12] - a permis obţinerea unor săruri cu amine şi baze azotate heterociclice [13], active faţă de făinarea cerealelor [14].

Partea experimentală

Sarea de imidazoliu a cianacetamidoxinei (tabelul 1, compus nr. 7)

O soluţie rece de 1,13g (10^{-2} moli) de 2-cianacetamidoximă în 4 ml metanol, se amestecă cu o soluţie de 0,68g (10^{-2} moli) de imidazol în 3 ml metanol.După o scurtă agitare amestecul se lasă în repaus la rece timp de câteva ore, iar cristalele obţinute se filtrează şi se usucă la aer. Rezultă 1,65g (randament 90%). Prin evaporarea soluţiei mumă se mai obţin 0,1g (randament total 97%). Prin păstrarea masei de reacţie microcristalele separate cresc, dobândind o structură cristalină macroscopică.

Sarea de 2,4,6-triamino-1,3,5-triaziniu (melaminiu) a cianacetamidoximei (tabelul 1, compus nr. 14)

Într-o soluţie fierbinte de 1,13g (10^{-2} moli) cianacetamidoximă în 1,5 ml apă se adaugă o soluţie fierbinte de 1,26g (10^{-2} moli) melamină în 20 ml apă fierbinte. După răcire, filtrare şi uscare rezultă 2,3g produs (randament 96%).

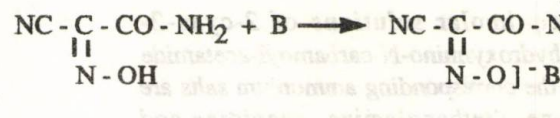
Dr.ing. MARIUS SAFTA, Institutul de Ştiinţe Chimice şi Tehnologice, Timişoara

Sarea de imidazoliu a 2-cian 2-2 hidroxiimino-N-carbamoilacetamidei (2-cian-2-hidroxiiminoacetilureei) (tabelul 2, compus nr. 3)

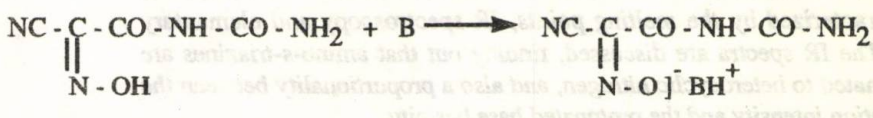
Peste o soluție fierbinte de 1,56g (10^{-2} moli) oximă (II) în 16 ml metanol se adaugă sub agitare o soluție de 0,68g (10^{-2} moli) imidazol în 1,5 ml metanol (rece). După răcire, filtrare și uscare rezultă 2g (randament 88% de sare). Dacă se operează cu aceleași cantități de reactanți solvite în 10ml apă fierbinte, respectiv 1,5 ml apă rece, după răcire la 0°C, peste noapte, cristalizează 2,2g produs (randament 99%).

Rezultate și discuții

S-a stabilit că atât cianacetamidoxima (I), cât și derivatul său N-carbamoilat (II) formează săruri de amoniu nu numai cu aminele ci și cu alte baze azotate organice, în special heterociclice [15-17], conform reacțiilor:



(I) (III)



(II) (IV)

în care B reprezintă o bază organică azotată.

Pentru obținerea acestor compuși se amestecă soluțiile (concentrate) apoase, alcoolice (metanolice, etanolice) sau apoase-alcoolice, echimolare ale celor doi parteneri, la rece sau la cald, în funcție de gradul de solubilitate al reactanților cât și al produșilor de reacție. Din soluția astfel obținută sărurile se separă (cele heterociclice fiind în general puțin solubile la rece) în stare cristalină, pură și se pot izola prin filtrare. Prin evaporarea soluției mumă se poate separa și restul de produs, astfel încât randamentul total poate atinge 100%.

Solvenții utilizați, condițiilele de lucru, randamentele directe de izolare, împreună cu formulele moleculare ale sărurilor obținute, caracterizate prin punctele de topire și spectroscopie în infraroșu, sunt redate în tabelele 1 și 2.

Analiza elementară a dat rezultate satisfăcătoare, valorile obținute încadrându-se în limitele teoretice de ±0,40 pentru carbon, ± 0,25 pentru hidrogen și ± 0,30 pentru azot.

Punctele de topire s-au determinat cu ajutorul microscopului cu masă încălzitoare tip Boețius și ele indică pentru sărurile cianacetamidoximei în general intervale destul de strânse, cu excepția sărurilor de aminoguanidiniu și melaminiu, care se descompun la topire. Compușii oximei II se topesc însă cu descompunere.

Spectrele în infraroșu s-au efectuat cu spectrograful Specord 75 IR, în pastilă de bromură de potasiu, cu excepția sării de dietanolamoniu, care s-a determinat în film. Se disting în primul rând vibrațiile de valență caracteristice sărurilor de amoniu, deci speciilor protonate la atomii de azot: la 3100 cm^{-1} pentru sarea de amoniu propriu-zisă, la 2675 cm^{-1} pentru cea de trietilamoniu și la 2550 cm^{-1} pentru sarea de dietanolamoniu.

Sărurile de guanidiniu și de aminoguanidiniu conțin vibrații de valență la 2320 cm^{-1}, dar și la 1660-1680 cm^{-1}, caracteristice legăturilor parțial duble C.... NH_2^+, iar sărurile compușilor heterociclici, cu legături C=N în ciclu, benzi caracteristice largi, de intensitate medie C=N(H)⁺ în domeniul 1900-2700 cm^{-1},

Tabelul 1

Nr. crt.	Sarea cianacetamidoximei (I) cu:	Formula moleculară	Randament,%	Solvent	Aspect	Punct de topire,°C	Vibrații IR caracteristice, cm^{-1} NH+	C≡N	C=O
1	Amoniac	$C_3H_6N_4O_2$ (130,11)	85[a]	Metanol rece	Ace incolore	195-197	3100 i, l 1400 i, l	2215m	1685 i (1645) i
2	Trietilamina	$C_9H_{18}N_4O_2$ (214,26)	90	Metil-etil-cetona	Prisme gălbui	88-90	2675 i 2485 s	2200s	1685 i
3	Dietanolamina	$C_{17}H_{14}N_4O_4$ (211,22)	100[b]	-	Ulei galben	n_D^{20}= 1,5350	2550m, l 1570 i, l	2210 m	1675 i 1650 i
4	Guanidina	$C_4H_8N_6O_2$ (172,16)	100	Etanol apos fierbinte	Microcristale incolore	176-178 (desc.)	2320 s 1660 i 1570 i	2210m,i	1680 i
5	Aminoguanidina	$C_4H_9N_7O_2$ (187,17)	85	Apă	Microcristale incolore	131-136 (desc.)	2630 i,l 2330 s,l 1590 i	2215m.i	1665 i
6	8-Hidroxichinolina	$C_{12}H_{10}N_4O_3$ (258,23)	78 (94)[b]	Metanol la reflux	Plăcuțe incolore	142-144 (155)	1900 m,l	2220 s	1685 i
7	Imidazol	$C_6H_7N_5O_2$ (181,16)	90 (97)[b]	Metanol la reflux	Prisme aciforme gălbui	163-165	2420m,l 1930 m 1590 i	2200 m	1660 i
8	Benzimidazol	$C_{10}H_9N_5O_2$ (231,21)	70 (90)b	Metanol la reflux	Ace galben citrin	146-148,5	-	-	-
9	2-Metil-2-imidazolină	$C_7H_{11}N_5O_2$ (197,20)	82	Etanol la rece (exoterm)	Microcristale gălbui	106-109	2500m,l 1900 m	2215 m	1690 i
10	2-Undecil-2-imidazolină	$C_{17}H_{31}N_5O_2$ (337,47)	-	Etanol cald	Microcristale gălbui	-	2650m,l	2200 m	1690 i 1670 i
11	2-Fenilimidazolină	$C_{12}H_{13}N_5O_2$ (259,28)	85	Etanol rece	Plăcuțe galbene	144-146	2690m,l	2210m	1700 i 1680i,u
12	2-Amino-4,6 dimetil-s-triazină	$C_{18}H_{11}N_7O_2$ (237,32)	100	Apă fierbinte	Ace incolore	222-223	2450m.l 2300m 1860m,l	2230s	1695i 1670 i
13	2,4-Diamino 6-metil-s-triazină	$C_7H_{10}N_8O_2$ (238,22)	75	Apă fierbinte	Prisme microcristaline	285-287 (desc.)	2300s,1 1530 i	2215 s	1660 i
14	2,4-Triamino-s-triazină (Melamină)	$C_6H_9N_9O_2$ (239,21)	95	Apă fierbinte	Prisme aciforme galbene	200-205 (desc.)	2700m 1600i	2215 m	1715 i 1675 i
15	Benzotriazol	$C_9H_8N_6O_2$ (232,12)	95	Apă fierbinte	Prisme aciculare incolore	144-145	2800m 1830m	2235 s	1695 i

a) Obținut conform ref.2
b) Randament total după evaporarea soluției mumă

Tabelul 2

Nr. crt.	Sarea oximei-cianacetil ureei cu:	Formula moleculară	Randament,%	Solvent	Aspect	Punct de topire,°C	Vibrații IR caracteristice, cm^{-1}		
							NH^+	C≡N	C=0
1.	Aminoguanidina	$C_5H_{10}N_8O_3$ (230,20)	80	Etanol-apă, la cald	Plăcuțe dreptunghiulare galbene	155-160 (desc.)	3330 i,l 2320 s	2210m	1705 i 1660 i
2	8-Hidroxichinolina	$C_{13}H_{11}N_5O_4$ (301,27)	90	Metanol fierbinte	Prisme aciforme galbene	180-182 (desc.)	2750 s,l	2210 s,l	1715 i 1685 i
3	Imidazol	$C_7H_8N_6O_3$ (224,19)	88 90	Metanol Apă fierbinte	Prisme aciforme galbene	172-174 (desc.)	2500m,l 1900m,l	2200m,l	1700 i 1670 i
4	Benzimidazol	$C_{11}H_{10}N_6O_3$ (274,25)	70	Metanol	Plăcuțe hexagonale incolore	181-182 (desc.)	3140 2600-2350s	2210 s	1710 i 1685 i
5	2-Fenil-2-imidazolină	$C_{13}H_{14}N_6O_3$ (302,30)	80	Metanol rece	Prisme paralelipipedice galbene	213-215 (desc.)	2750 m,l 2650 m,l	2210 m	1725 i 1665 m
6	2-Amino-4,6-dimetil-s-triazină	$C_9H_{12}N_8O_3$ (280,26)	90	Metanol	Ace incolore	222-223	2450 m 2300m	2230s	1700 i 1665
7	2,4-Diamino-6-metil-s-triazină	$C_{18}H_{11}N_9O_3$	80	Etanol-apă, la cald	Prisme dreptunghiulare incolore	130-133	1540 m	2220 s	1700 i 1680 i
8	2,4,6-Triamino-s-triazină (Melamină)	$C_7H_{10}N_{10}O_3$ (282,24)	100	Apă fierbinte	Ace aglomerate galbene	peste 250 (desc.)	2650 m,l 2330 m,l	2210 m	1730 i,u 1700 i,u
9	Benztriazol	$C_{10}H_9N_7O_3$ (275,24)	40	Metanol rece	Prisme incolore	208-210 (desc.)	2700 i,l 2650 m,l	2240 s	1700 i,l

în concordanță cu indicațiile literaturii [18]. În cazul amino-s-triazinelor prezența acelorași benzi și lipsa celor de amoniu ($-NH_3^+$) atestă că protonarea (în prima treaptă) are loc la azotul heterociclic, în acord cu studiile de echilibre protolitice din literatură [9-22]. Pentru majoritatea acestor săruri se observă totodată și un efect batocrom, ele fiind colorate în galben, spre deosebire de reactanți. Acest fenomen se poate pune pe seama conjugării extinse a electronilor din anionii oximici corespunzători sărurilor III și IV.

În ceea ce privește vibrația de valență C≡ N, ea apare în domeniul 2200-2250 cm^{-1} și manifestă o intensitate, care crește aproximativ proporțional cu bazicitatea compusului azotat și este cuprinsă între intensitatea minimă a oximei (I), (II) și maximă (și foarte ascuțită) corespunzătoare sării de potasiu. Benzile cele mai slabe le posedă compușii cu bazele cele mai slabe: 2,4-dimetil-6-amino-s-triazinei (pK_a bază = 3,6), 2-metil-4,6-diamino-s-triazinei (pK_a bază = 4,6), precum și 8-hidroxichinolinei (pK_a = 5,0).

Vibrațiile sării de melaminiu (pK_a = 5,0), imidazoliu (pK_a = 7,0), dietanolamoniu (pK_a = 9,5), amoniu (pK_a = 11,5), fenil- și metilimidazoliniu (pK_a = 11,0) sunt de intensitate medie, iar ale aminoguanidinei (pK_a = 12,0) și guanidinei (pK_a = 13,6) medii spre intense.

Vibrația de valență C=O (amidă I) se situează în limitele obișnuite, fiind cea mai intensă - (centrată la 1650 cm^{-1}, cu umăr la 1705, pentru oximele mumă).

În sărurile oximei cianacetilureei ea este despicată în două pentru majoritatea compușilor. Această vibrație se suprapune parțial cu vibrațiile C=NH$^+$. În mod asemănător, vibrația de valență heterociclică C=N se suprapune peste vibrația C=N oximică. De aceea ultima se poate distinge cu certitudine numai pentru anumiți compuși: sarea de amoniu propriu-zisă (1605 cm^{-1}), de dietanol - și trietanolamoniu (1590 cm^{-1}), dar și pentru câțiva compuși heterociclici: 1620 cm^{-1} pentru sărurile de imidazoliniu și melaminiu și 1600 cm^{-1} pentru sarea de 2,4-diamino-6-metil-s-triaziniu.

Bibliografie

1. HUBELE,A. și KÜHNE,M., (Ciba Geigy AG), Brevet RFG (Offen) 2350910, 18.04.1974
2. DAVIDSON, S.H. (Du Pont), Brevet SUA 3954992, 4.05.1976; 3957847, 18.05.1976; 4051255, 1977
3. DAVIDSON, S.H. (Du Pont), Brevet Anglia 1470740, 18.11.1975
4. LIN, K. (Du Pont), Brevet SUA 3919284, 11.10.1975
5. KLOPPING, H.L. și DELP, Ch., J. Agric. Food Chem., **28**, 1980, p. 467
6. ALEXANDRI, Al., BAICU, T. și SAFTA, M., Analele Institutului de Cercetări pentru Protecția Plantelor', București, 18, 1985, p. 165; ALEXANDRI Al.,BAICU T., SAFTA M. și ILIESCU H., Analele Institutului de Cercetări pentru Protecția Plantelor*, **18**, 1985, p. 173; ALEXANDRI, Al., SAFTA, M. și BAICU, T., Analele Institutului de Cercetări pentru Protecția Plantelor*., 20, 1987, p. 286; **21**,1988, p. 185; 22, 1989, p. 237
7. CONRAD, M. și SCHULZE, A., Ber., **42**, 1909, p. 740
8. SAFTA, M., Brevet RO, 90923, 12.06.1986
9. SKOPENKO, V.V., LAMPEKA R.D. și ZUB IU. L., Zhur. Neorg.Khim., **26**, 1981, p. 142
10. COSTIȘOR O., SAFTA M. și POLICEC, S., Rev. Roum. Chim,.în curs de apariție
11. HUBELE, A. și KÜHNE, M. (Ciba Geigy AG), Brevet Elveția 589414, 15.07.1977
12. ITOH, M., Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, 1973, p. 2219
13. SAFTA, M. și DAMINESCU, M., Rev. Chimie, (București),în curs de apariție
14. SAFTA, M., ALEXANDRI, A. și DAMINESCU, M., Brevet RO 99880, **18**.10.1989
15. SAFTA, M., Brevet RO 80888, **28**.10.1982
16. SAFTA, M. și DĂRĂMUȘ, N., Brevet RO 105029, **12**.06.1989
17. SAFTA, M. și VLĂDEA, R., Brevet RO 102.640, **29**.06.1990
18. BALABAN, A.T., BANCIU, M. și POGANY, I., Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983, p. 28
19. HIRT, R.C. și SCHMITT, R.G., Spectrochim. Acta, **12**, 1958,p. 127
20. TAKIMOTO, M., Nippon Kagaku Zasshi, **85**, 1964, p. 159
21. MORIMOTO, G., Review Phys. Chem.Japan., **37**, 1967, p. 54
22. SAFTA, M., Studii și Cerc. Chim., (București), **17**, 1969, p. 107

Intrat în redacție: 22.V.1992

MIHAI CONTINEANU

Studiul radicalilor formați la radioliza polietilentereftalatului

C.Z.:547.024

The paramagnetic centers formed in the polyethylenetherephthalate radiolysis - both in the presence and absence of air - is studied by RES. The radicals thermal recombination kinetics is presented and an adequate radiolysis mechanism is proposed.

Polietilentereftalatul (PET) este o fibră sintetică cu proprietăți fizico-mecanice superioare, dar prezintă și o serie de neajunsuri mai ales când este vorba de utilizarea lui sub formă de țesătură. Dintre neajunsuri menționăm: hidrofilie scăzută, afinitate slabă față de coloranți, încărcare statică mare, suprafață de adezivitate scăzută.

Pentru a corecta aceste neajunsuri, grefarea radiochimică [1] s-a dovedit extrem de utilă, și, după cum semnalează literatura [2-4], a condus la rezultate bune, în special datorită faptului că structura polimerului grefat poate fi controlată prin intermediul diferiților factori experimentali ca: doza, doza debit, concentrația monomerului, temperatură etc.

Această lucrare este formată din două părți: în prima parte se efectuează un studiu prin RES asupra speciilor radicalice formate la radioliza PET, responsabile de procesul de grefare a unui monomer,ce conține o dublă legătură, iar în partea a doua sunt descrise pe scurt metoda și rezultatele grefării acidului acrilic (AA) pe probele de PET iradiate.

Tehnica experimentală, materiale și substanțe utilizate

Ca polimer de grefare s-a folosit PET furnizat de U.F. Săvinești, care înainte de utilizare a fost spălat în CCl_4, la rece. Polimerul s-a prezentat sub formă de filament și țesătură termofixată, care a constat într-un tratament special de încălzire până la o anumită temperatură, după care a fost răcit brusc.

Studiile de RES s-au făcut pe probe PET transformate în pastile prin presare, cântărite și apoi introduse în tuburi de sticlă, care erau vidate timp de 4h la o presiune de 10^{-5} mm Hg. Iradierile probelor vidate s-au efectuat cu doze cuprinse între 10^{-4} - $6 \cdot 10^{-5}$ Gy cu o sursă de radiații γ de ^{60}Co. Iradierile în prezența aerului s-au efectuat cu electroni generați de un accelerator Van de Graaff, ce a furnizat doze de $4{,}5 \cdot 10^{4}$ Gy/min.

Spectrele RPE ale probelor iradiate au fost înregistrate la un aparat ART 5, care operează în banda X, cu o modulație de 100 kHz.

Chemiluminescența probelor iradiate în aer a fost observată la un aparat cu măsurare automată tip Harshaw.

Monomerul de grefare (acidul acrilic) a fost purificat înainte de utilizarea prin distilare la 10 mm Hg, într-o instalație prevăzută cu trapă de răcire. Ca agent de gonflare s-a folosit CH_2Cl_2 și CH_3OH. Testele de vopsire s-au efectuat cu colorantul cationic, albastru de metilen, conform STAS Nr. 9139-10-73. Proprietățile electrice ale materialului au fost evaluate prin măsurarea rezistivității de suprafață conform unei metode elaborată de Institutul de Cercetări Textile - București.

Aderența la cauciuc a fost determinată măsurând cu un dinamometru forța necesară desprinderii a două fâșii de 5 cm lățime de poliester grefat lipite prin gumare.

Dr.chim. MIHAI CONTINEANU -Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie

Studiul prin RES al radicalilor trapați în PET iradiat

Întrucât grefarea monomerului (AA) s-a efectuat pe probe de polimer iradiate în prealabil, în condițiile precizate în partea experimentală, de mare importanță a fost cunoașterea condițiilor de formare prin iradiere a intermediarilor radicalici, precum și structura și stabilitatea lor termică. Informații complete privind aspectele menționate s-au obținut folosind spectroscopia de RES.

Încă de la început trebuie să se facă precizarea că la iradierea probelor de PET sub formă de filament și țesătură se înregistrează spectre RPE identice, ceea ce dovedește că centrii paramagnetici sunt aceiași în ambele cazuri. În schimb, oxigenul din aer a fost unul din factorii care a influențat mult intensitatea semnalelor RPE și anume: la probele iradiate în prezența aerului s-au înregistrat sistematic semnale, care uneori au fost cu un ordin de marime mai mici. Influența oxigenului a fost evidențiată pe o probă vidată, căreia după iradiere γ i s-a înregistrat spectrul; prin desfacerea fiolei s-a realizat contactul probei cu aerul atmosferic și înregistrându-se din nou spectrul s-a observat o scădere bruscă a acestuia. În ce privește iradierea în prezența aerului, s-a constatat că se pot obține semnale mai intense, dacă iradierea probelor de PET se face, nu cu radiații γ, ci cu electroni, furnizați de accelerator.

Probele de PET radiate γ în absența aerului prezintă semnale RPE relativ intense, simetrice, cu tendință slabă de rezolvare. Spre exemplificare se prezintă în figura 1 forma spectrului înregistrat de la o probă vidată de PET iradiată γ. Semnalul este caracterizat de: $g = 2{,}003867$ și $\Delta H = 10{,}68$ G.

În figura 2 se prezintă spectrul RPE al unei probe de polimer iradiată la accelerator. Semnalul respectiv are următorii parametri: $g = 2{,}003867$, $\Delta H = 14{,}24$ G.

Acumularea centrilor paramagnetici cu creșterea dozei de iradiere (doza debit 27.10^5 Gy/h) pentru PET sub formă de țesătură, iradiat cu electroni, în prezența aerului este ilustrată în figura 3. Se observă că intensitatea semnalului RPE crește cu doza de iradiere până la aproximativ 10^6 Gy, după care se atinge un palier. Reprezentând intesitatea semnalului RPE funcție de tipul de iradiere γ (doza debit $8 \cdot 10^3$ Gy/h) pentru o probă de PET vidată, se observă o creștere continuă a valorii I_s, fără a se atinge un palier până la doza de $4 \cdot 10^5$ Gy la care s-a lucrat (fig. 4).

Influența dozei de debit asupra concentrației de radicali a fost urmărită iradiind patru probe, timp de patru minute fiecare, cu un flux de electroni, furnizați de accelerator, a cărei intensitate a variat între 10-40 μ A, la o tensiune de 900 kV. Intensitatea semnalelor RPE funcție de valoarea fluxului de electroni, cu care s-a iradiat, este reprezentată în figura 5. Se observă că intensitatea semnalelor crește cu doza debit până la 30 μ A, după care viteza de acumulare scade.

Comportările semnalate pe curbele din figurile 3,4,5 pot fi puse pe seama faptului că deși doza crește,cu timpul de iradiere γ sau cu intensitatea curentului de electroni, viteza de generare a radicalilor atinge, în funcție de condiții, o valoare constantă sau poate să scadă, după cum s-a văzut în cazul iradierii cu electroni.

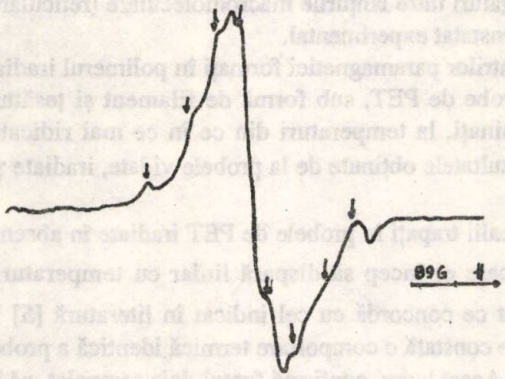


Fig.1. Spectrul RPE al unei probe de PET iradiată γ în absența aerului

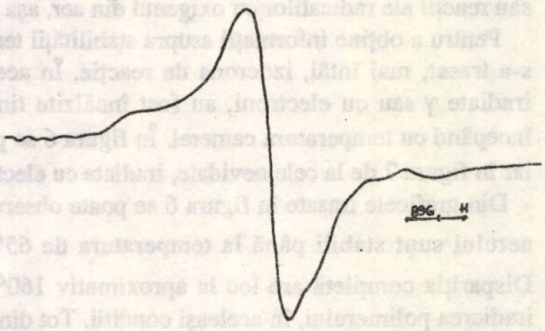


Fig.2. Spectrul RPE al unei probe de PET iradiată cu electroni în prezența aerului

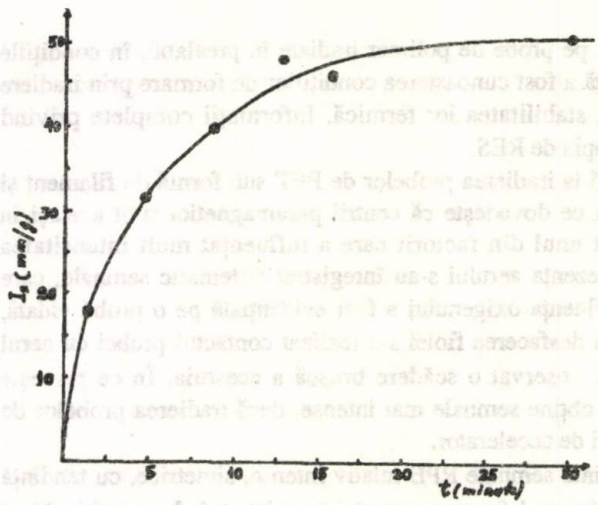


Fig.3. Acumularea radicalilor cu doza de iradiere pentru o probă de PET iradiată cu un flux de electroni accelerați (curent 10μ A, tensiune 900 KV)

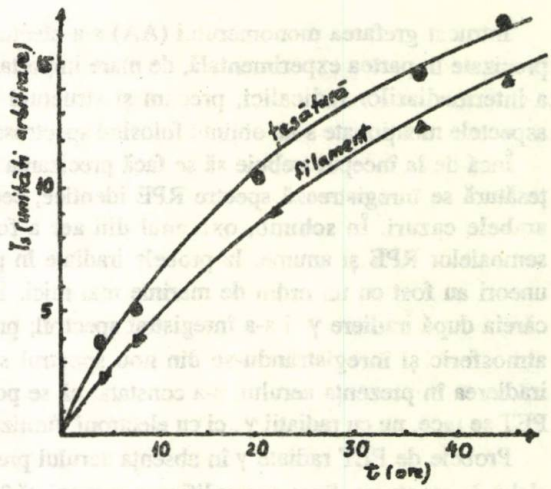


Fig.4. Acumularea radicalilor cu doza de iradiere γ (doza debit 8.10^3 Gy/h)

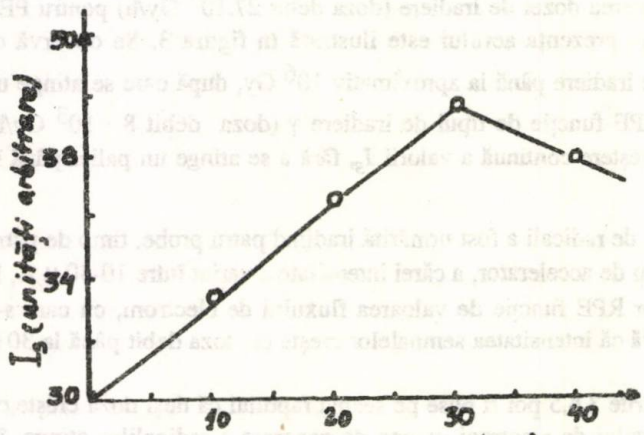


Fig.5. Variația intensității semnalului RPE în funcție de intensitatea curentului de electroni

Acest lucru dovedește faptul că, în timpul iradierii, în special la doze mari, are loc în afara procesului de formare a radicalilor și dispariția lor, prin diferite mecanisme datorate unor fenomene complexe cum ar fi: de recombinare radical-radical, care să ducă la formarea de legături între lanțurile macromoleculare (reticulare) sau reacții ale radicalilor cu oxigenul din aer, așa cum s-a constatat experimental.

Pentru a obține informații asupra stabilității termice a centrilor paramagnetici formați în polimerul iradiat, s-a trasat, mai întâi, izocrona de reacție. În acest scop probe de PET, sub formă de filament și țesătură iradiate γ sau cu electroni, au fost încălzite timpi determinați, la temperaturi din ce în ce mai ridicate, începând cu temperatura camerei. În figura 6 se prezintă rezultatele obținute de la probele vidate, iradiate γ, iar în figura 7 de la cele nevidate, iradiate cu electroni.

Din graficele trasate în figura 6 se poate observa că, radicalii trapați în probele de PET iradiate în absența aerului sunt stabili până la temperatura de 65°C, după care ei încep să dispară liniar cu temperatura. Dispariția completă are loc la aproximativ 160°C, rezultat ce concordă cu cel indicat în literatură [5] la iradierea polimerului, în aceleași condiții. Tot din figura 6 se constată o comportare termică identică a probei de PET sub formă de țesătură cu cea sub formă de filament. Acest lucru, confirmă faptul deja semnalat, că în ambele probe la iradiere se formează același tip de specii radicalice.

Izocrona de reacție trasată pentru probele iradiate în prezența aerului (fig. 7) manifestă o comportare diferită de cele anterioare. Astfel, la început, până la temperatura de 40°C, are loc o scădere bruscă a intensității semnalului de aproximativ 50%, după care scăderea evoluează după o dreaptă ca în figura 6.

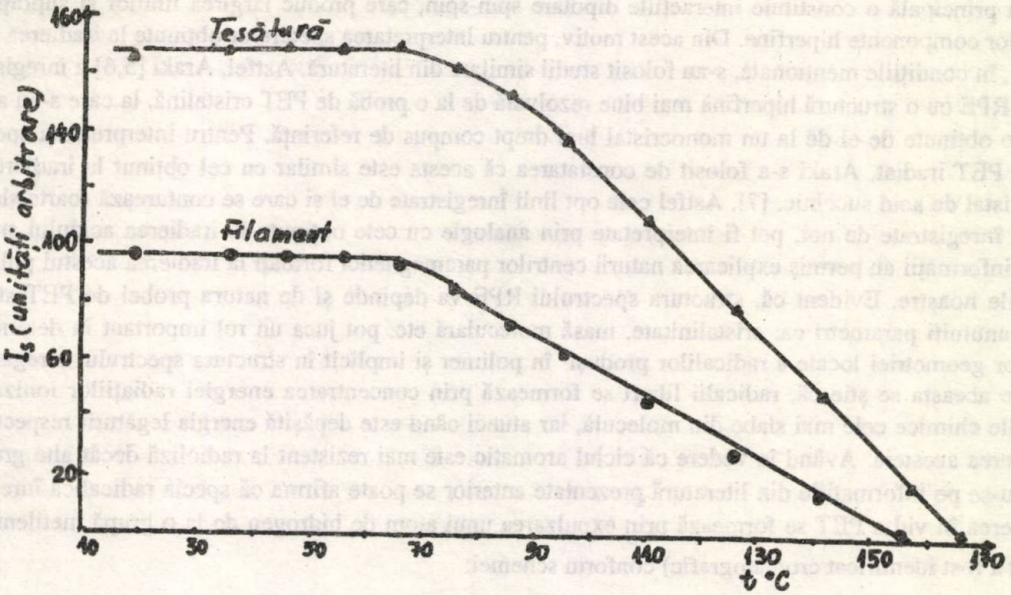


Fig.6. Variația izocron ă a intensității semnalului RPE pentru PET iradiat în absența aerului

Această comportare sugerează faptul că, dacă iradierea se face în prezența aerului, în proba respectivă trebuie să mai existe încă o specie radicalică cu o stabilitate termică mai redusă.

Stabilitatea termică ridicată a radicalilor produși pe catenele macromoleculare la iradierea PET în absența oxigenului, se explică prin aceea că polimerul este un material rigid, iar radicalii respectivi rămân trapați și izolați în locurile unde au fost generați, mai ales în regiunile cristaline, orientate, ale polimerului. Dar, creșterea temperaturii mărește mobilitatea segmentelor macromoleculare, respectiv probabilitatea recombinării radicalilor.

Informații suplimentare privind dispariția termică a radicalilor formați la iradierea probelor vidate, au fost obținute efectuând și studii cinetice (la 80, 110, 120°C), când s-a constatat că ei dispar după o cinetică de ordinul doi. În figura 8 este ilustrată această cinetică prin reprezentarea $1/I_S$ funcție de timp.

După cum se știe, structura hiperfină a spectrelor RES înregistrate, constituie un parametru caracteristic, care dă informații asupra naturii radicalului studiat, dar, în cazul de față, spectrele înregistrate, după cum s-a văzut, sunt slab rezolvate, au aspect complicat, ceea ce îngreuiază mult interpretarea lor.

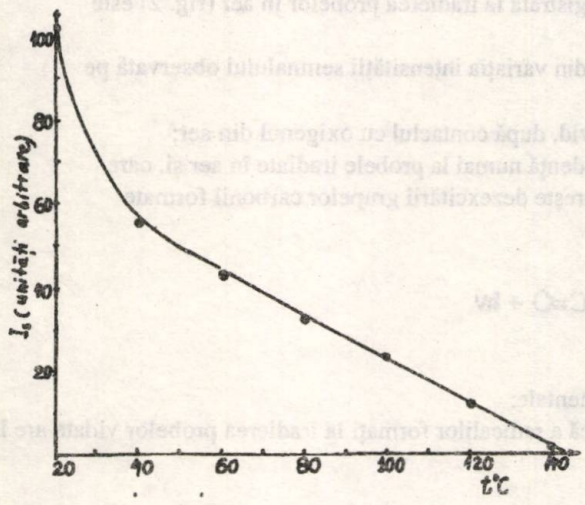


Fig.7. Variația izocron ă a intensității semnalului RPE pentru o probă de PET iradiat cu electroni în prezența aerului

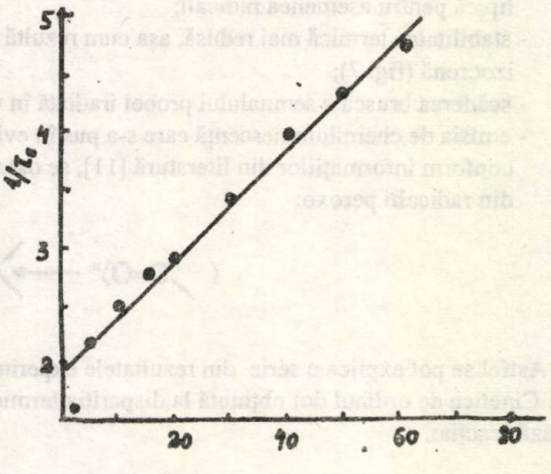
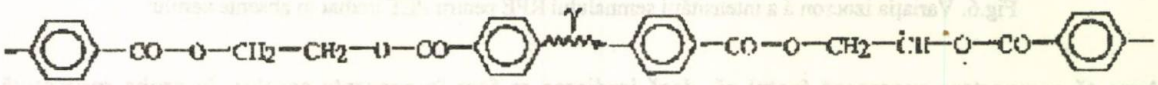
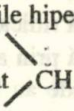


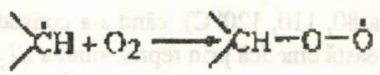
Fig.8. Reprezentarea $1/I_S$ funcție de timp

Cauza principală o constituie interacțiile dipolare spin-spin, care produc lărgirea liniilor și suprapunerea diferitelor componente hiperfine. Din acest motiv, pentru interpretarea spectrelor obținute la iradierea acestui polimer, în condițiile menționate, s-au folosit studii similare din literatură. Astfel, Araki [5,6] a înregistrat un semnal RPE cu o structură hiperfină mai bine rezolvată de la o probă de PET cristalină, la care s-au adăugat și datele obținute de el de la un monocristal luat drept compus de referință. Pentru interpretarea spectrului RPE în PET iradiat, Araki s-a folosit de constatarea că acesta este similar cu cel obținut la iradierea unui monocristal de acid succinic. [7]. Astfel cele opt linii înregistrate de el și care se conturează foarte slab și la probele înregistrate de noi, pot fi interpretate prin analogie cu cele obținute la iradierea acidului succinic. Aceste informații au permis explicarea naturii centrilor paramagnetici formați la iradierea acestui polimer în condițiile noastre. Evident că, structura spectrului RPE va depinde și de natura probei de PET studiată. Astfel, anumiți parametri ca: cristalinitate, masă moleculară etc. pot juca un rol important în determinarea detaliilor geometriei locale a radicalilor produși în polimer și implicit în structura spectrului înregistrat. În afară de aceasta se știe că, radicalii liberi se formează prin concentrarea energiei radiațiilor ionizante pe legăturile chimice cele mai slabe din moleculă, iar atunci când este depășită energia legăturii respective are loc ruperea acesteia. Având în vedere că ciclul aromatic este mai rezistent la radioliză decât alte grupări și bazându-se pe informațiile din literatură prezentate anterior se poate afirma că specia radicalică înregistrată la iradierea în vid a PET se formează prin expulzarea unui atom de hidrogen de la o grupă metilenică (H_2 rezultat a fost identificat cromatografic) conform schemei:



în care electronul impar interacționează cu trei protoni, ceea ce explică despicările hiperfine observate în spectru. Pentru ușurința discuției ce urmează radicalul va fi prezentat simplificat  .

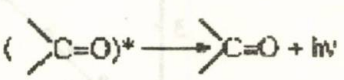
În cazul iradierii polimerului în prezența aerului centrii paramagnetici captează în primul rând oxigenul dizolvat în matricea solidă a acestuia pentru a forma radicali peroxidici [8-10] conform reacției:



După consumarea oxigenului existent în polimer, viteza de formare a radicalilor peroxidici este controlată de difuzia lui spre locurile unde se află centrii paramagnetici.

Argumentele care se aduc în ceea ce privește formarea radicalilor peroxo sunt următoarele:

- forma semnalului de singlet asimetric, larg, înregistrată la iradierea probelor în aer (fig. 2) este tipică pentru asemenea radicali;
- stabilitatea termică mai redusă, așa cum rezultă din variația intensității semnalului observată pe izocronă (fig. 7);
- scăderea bruscă a semnalului probei iradiată în vid, după contactul cu oxigenul din aer;
- emisia de chemiluminescență care s-a pus în evidență numai la probele iradiate în aer și, care conform informațiilor din literatură [11], se datorește dezexcitării grupelor carbonil formate din radicalii peroxo:



Astfel se pot explica o serie din rezultatele experimentale:

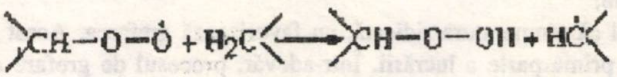
1. Cinetica de ordinul doi obținută la dispariția termică a radicalilor formați la iradierea probelor vidate are la bază reacția:

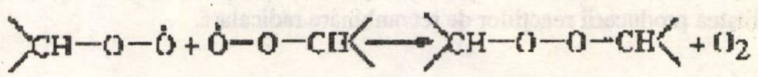
Acesta este un proces de recombinare, care are drept consecință crearea de punți între catene și stă la baza reticulării polimerului prin iradiere.

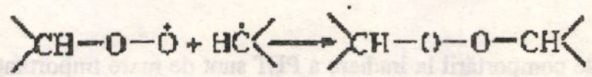
2. La iradierea în aer cu doze debit mari (electronii furnizați de accelerator) s-au obținut semnale mai intense. În aceste condiții radicalii liberi se formează foarte repede și în concentrație mare în lungul lanțului polimeric, iar oxigenul inițial dizolvat este rapid consumat. În schimb la doze debit mici (iradiere γ) viteza de generare a peroxoradicalilor este mică deoarece simultan cu procesul de formare are loc și distrugerea lor, datorită interacției cu radiația, pentru a trece în produși neradicalici;

3. Spectrul înregistrat la radioliza polimerului în aer provine de fapt de la două specii radicalice și anume: pe lîngă radicalul peroxo, care este specia preponderentă, trebuie să mai existe și precursorul acestuia,radicalul

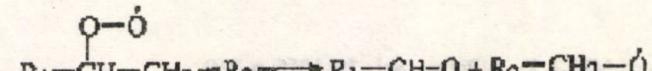
4. În ceea ce privește dispariția termică a radicalilor peroxo pot fi formulate mai multe reacții de ordinul unu sau doi în raport cu concentrația acestor radicali, cu formare de hidroperoxid și de punți peroxo între catene [14].

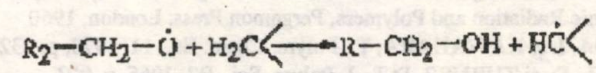






Radicalii peroxo contribuie la fragmentarea catenei principale în lanțuri mai mici cu grupe terminale carbonilice și hidroxilice, proces ce stă la baza degradării polimerului:





Grefarea acidului acrilic inițiată de radicalii trapați în polimerul iradiat

Informațiile prezentate anterior, referitoare la comportarea speciilor radicalice formate la radioliza polimerului studiat au fost folosite pentru a găsi condițiile optime de grefare a acidului acrilic pe substratul iradiat. În adevăr, s-a arătat că oxigenul din aer distruge radicalii trapați, de aceea a fost necesar ca întregul proces de grefare să se desfășoare în absența aerului.

Din acest motiv, atât materialul textil, cât și amestecul de reacție au fost în prealabil degazate la o presiune de 10^{-5} mmHg. După iradierea probei de PET (filament sau țesătură) s-a realizat contactul acesteia cu amestecul de reacție (format din agent de gonflare și monomer în proporție de 1:1), după care întreg sistemul a fost lăsat la întuneric, un timp determinat pentru a avea loc grefarea. Homopolimerul eventual format a fost ulterior extras cu CH_3OH iar proba uscată până la greutate constantă. Randamentul de grefare a fost exprimat ca procente de creștere în greutate.

Grefarea țesăturilor de PET, prin metoda radicalilor reprezintă unul din mijloacele de îmbunătățire a calității fibrelor poliesterice, respectiv de îmbunătățire a proprietăților, care se impun pentru utilizarea acestui polimer sub formă de țesătură. Pentru a justifica această afirmație, materialul grefat prin metoda descrisă anterior, a fost controlat din punct de vedere al proprietăților fizice, iar rezultatele obținute sunt următoarele [12]:

1. Randamentul de grefare, obținut la un timp de iradiere de 12h și un timp de reacție de 13 zile a variat între 23-33%, ceea ce poate fi apreciat ca foarte bun;
2. Clorura de metilen s-a dovedit un agent de gonflare foarte eficient, astfel dacă în locul ei se utilizează alcool metilic randamentul de grefare scade la 5%, dovedind importanța procesului de gonflare. În adevăr, alcool metilic este un agent de gonflare slab, pentru că nu deschide accesul monomerului prin difuzie spre interiorul fibrei, gonflarea decurgând preponderent la suprafață unde radicalii formați prin iradiere reprezintă numai o fracție din numărul total.
3. Materialele grefate, supuse la teste de colorare cu colorantul cationic albastru de metilen, au pus în evidență grade de saturație cu colorant de 2-5%. În aceste condiții vopsirea a decurs uniform și în profunzime, semn că grefarea s-a realizat nu numai la suprafață ci și în adâncimea fibrei. Și prin acest rezultat metoda descrisă în lucrare este superioară altor metode de grefare (de exemplu preiradierea prin peroxidare) unde grefarea este superficială;
4. Adezivitatea țesăturii de poliester grefat la cauciuc a manifestat creșteri de până la 20%;
5. Scăderea rezistivității electrice cu 4-5 ordine de mărime, rezultat spectaculos față de alte metode, cum ar fi metoda preiradierii prin peroxidare [13] unde din cauza randamentelor mici de grefare, scăderea a fost de maxim două ordine de mărime;
6. S-a constatat experimental că temperatura ridicată, nu favorizează grefarea. Acest rezultat poate fi ușor explicat cu informațiile din prima parte a lucrării. Într-adevăr, procesul de grefare concurează cu cel de recombinare a radicalilor deoarece cu creșterea temperaturii, crește mobilitatea lanțurilor macromoleculare, respectiv posibilitatea producerii reacțiilor de recombinare radicalară.

Concluzii

Implicațiile fizico-chimice ale comportării la iradiere a PET sunt de mare importanță practică atât pentru stabilirea factorilor de care depinde randamentul de grefare a unor monomeri pe acest polimer, cât și pentru cunoașterea proceselor care eventual ar contribui la degradarea naturală a acestuia, sub acțiunea aerului și a radiațiilor solare, în condițiile utilizării lui.

Bibliografie

1. BALLENTINE, A. și METZ, D., J. Polym. Sci., **19**, 1956, p. 219
2. BOVEY,F.A., The Effets of Ionizing Radiation on Natural and Synthetic High Polymers, John Wiley, N.Y., 1958
3. CHARLESBY,A., Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press, London, 1960
4. SAKURADA, I., IKADA, I. și KAWAHARA, T., Polym. Chem. Ed., 11, 1973, p. 2329
5. ARAKI,K., CAMPBELL, D. și TURNER, D.T., J. Polym. Sci., B3, 1965, p. 993
6. CAMPBELL,D., ARAKI,K. și TURNER,D.T. J. Polym. Sci., A1, 1966, p. 259
7. HELLER,C. și MECONNELL,H.M., Chem. Phys., 32, 1960, p. 1535
8. SIEGEL, S. și HEDYPETH,H., J. Chem. Phys., 46, nr. 10, 1967, p. 3904
9. OLIVER,D. MARACHI,C. și Che, M., J. Chem. Phys. 71, nr. 11, 1979, p. 4688
10. GEORGE,C.A., EGGLESTONE, G.T. și RIDDELL, S.Z., J. Apll.Polym.Sci., 27, 1982, p. 3999
11. ZLATKEWICH, Lev, J. Polym.Sci., 1985, p. 1691
12. MIHALACHE,I. și IVANOV,S., Date neplublicate
13. CAMPBELL,D. și TURNER,D.T., J. Polym.Sci., A1. 1967, p. 2199

Intrat în redacție: 5 IV 1991

SAVU GHEORGHE IONESCU
TATIANA ONCESCU
NICOLAE POPA

Cinetica și randamentele cuantice ale fotooxidării Fe(II) în sistemul fotocromic fier - iod. I

C.Z.:541.14

The kinetics and the quantum yields of Fe(II) photooxydation in the Iron-Iodine photochromic system were determined at 25°C under excitation with monochromatic and integral visible light. The quantum yields values at 405, 436, 546, 578 and 650 nm excitation wavelengths are strikingly different from those reported in the literature and exhibit a maximum in the absorption band of the mixture of $I_2$and I_3- photosensible species.

Sistemul fotochimic fier-iod:

$$2Fe^{2+}_{aq} + I_2 \underset{\Delta}{\overset{h\vartheta.\Delta}{\rightleftharpoons}} 2Fe^{3+}_{2q} + 2I^- \qquad (1)$$

$$2Fe^{2+}_{aq} + I_3^- \underset{\Delta}{\overset{h\vartheta.\Delta}{\rightleftharpoons}} 2Fe^{3+}_{2q} + 3I^- \qquad (2)$$

în mediu acid, *p*H = 1-2, a făcut obiectul unor determinări cinetice și de randamente cuantice ale fotooxidării Fe(II), respectiv ale dispariției prin reducere a speciilor fotosensibile I_2 și I_3^- încă de foarte multă vreme [1,2], în principal sub iluminare în regiunea vizibilă a spectrului. A fost stabilită reversibilitatea practică a sistemului de reacții, caracterul pur tehnic (Δ) al reacției inverse, cinetica aproximativă de ordinul 1 a dispariției I_2 și I_3^- și mai ales un randament cuantic unitar al acesteia, independent de lungimea de undă de excitare în domeniul spectral 366 nm $\leq$ x $\leq$ 578 nm.

Studiile cineticii și echilibrului pur termice (de întuneric) ale sistemului [3,4] au relevat un ansamblu foarte complex de reacții, cu o cinetică nu mai puțin complicată, indicând un efect inhibitor al speciilor Fe(II) apărute în reacția Fe(III) cu ionii I^-, efectul catalitic marcant al ionilor H_3O^+ și un coeficient de temperatură $\alpha_T = K_{308}/K_{298}$ de 2,713, ceea ce revine la o entalpie de reacție de circa 18 kcal/mol. Deci este posibil ca reacția să fie activată fotochimic cu radiații din zona galben-roșu ale spectrului vizibil. Studiile au relevat limitarea fotosensibilității sistemului fotocromic menționat la λ = 578 nm [1].

Interesul intervenit după anii '70 privind conversia fotogalvanică a energiei solare a readus în actualitate, după mai bine de 50 ani, fotochimia acestui sistem care s-a dovedit a fi până în acest moment cel mai eficient sistem fotogalvanic model cunoscut (h~0,3%) [5-10].

Puține dintre studiile recente menționate au avut în vedere limitarea "spre roșu" a fotosensibilității sistemului și evaluarea cineticii globale și a randamentelor cuantice de reacție ale dispariției speciilor I_2 și I_3^- din sistem [8,9].

Scopul prezentei lucrări este evidențierea cantitativă a acestor aspecte împreună cu cea a reversibilității practice fotochimice a sistemului.

Conf. dr.chim. SAVU GHEORGHE IONESCU, prof.dr.chim. TATIANA ONCESCU și dr.chim. NICOLAE POPA, Universitatea București. Facultatea de Chimie

Partea experimentală

Sistemul fotocromic în câteva raporturi de $(Fe_{aq}^{3+})_o$: $(I^-)_o$ a fost preparat conform rețetelor lui Rideal și Kishakowsky [1,2] utilzând alaun feriamoniacal, sulfat de amoniu, iodură de potasiu și acid sulfuric p.a. pH-ul soluțiilor a variat între 1 și 2.

Sistemul fotocromic a fost păstrat în flacoane de sticlă brună la întuneric, cu închidere etanșă, pentru a evita transformări fotochimice prealabile iradierilor și mai ales pierderilor de I_2 prin evaporare. Lucrul cu sistemul fotocromic (pipetări, omogenizări etc.) a fost efectuat în lumină roșie sau lumină albă difuză crepusculară.

Analizele de I_2 și I_3^- au fost efectuate global prin titrare cu soluții $2 \cdot 10^{-2}$N sau 10^{-2}N $Na_2S_2O_3$ preparate proaspăt dintr-o soluție stoc 10^{-1}N cu factor cunoscut, prin diluare cu apă distilată. Distinct și spre comparație, s-a utilizat măsurarea concentrației speciilor I_2 și I_3^- ambele prezente în sistem, prin spectrofotometrie în vizibil, după calibrare prin reprezentări Lambert-Beer la 600, 620, 630 și 650 nm. Erorile sunt destul de mari, deoarece la concentrațiile speciilor I_2 și I_3^- din sistem (0,01M) și a limitărilor urmăririi cinetice, adsorbanța sistemului fotocromic la λ = 436 nm sau 405 nm depășește scala de măsură a spectrofotometrului (SP 800 Pye Unicam).

Iradierile controlate, cu radiații monocromatice și respectiv integrale, la temperatură constantă t = 25°C și la intensități luminoase cunoscute, au fost efectuate cu o instalație convențională de iradieri utilizată și pentru urmărirea cineticii fotochimice a altor sisteme [11]. Calibrările dispozitivului radiometric al instalației au fost efectuate prin actinometrie chimică cu ferioxalat de potasiu, conform literaturii [12].

Spectrele de absorbție au fost înregistrate la diveșii timpi de iradiere, chiar în celulele de spectrofotometru utilizate ca reactor fotochimic, cu un spectrofotometru SP 800 Pye Unicam.

Probele, de volume cunoscute: 4 cm^3; 8cm^3 sau 12cm^3 au fost iradiate sub agitare la intervale de timp controlate, după care, fie s-a procedat la citirea directă a absorbanței sistemului iradiat, fie probele au fost trecute cantitativ în pahare conținând 100cm^3 H_2O la 0°C pentru stoparea reacției termice inverse, urmate de titrarea cu $Na_2S_2O_3$ în prezență de amidon ca indicator.

Rezultate si discuții

Sistemul fotocromic fier-iod a fost studiat sub iradiere cu lumină având lungimi de undă din banda de absorbție a acestuia. Figura 1 redă proprietățile absorbtive ale sistemului. Se observă că absorbția în zona roșie a spectrului, $\lambda \geq 650$ nm este foarte slabă, dar la concentrații de I_2 (I_3^-) de circa 1. 10^{-2}M și grosimile de strat absorbant utilizate: 5-30 mm, absorbanța este importantă 0,05-0,3 (650 nm).

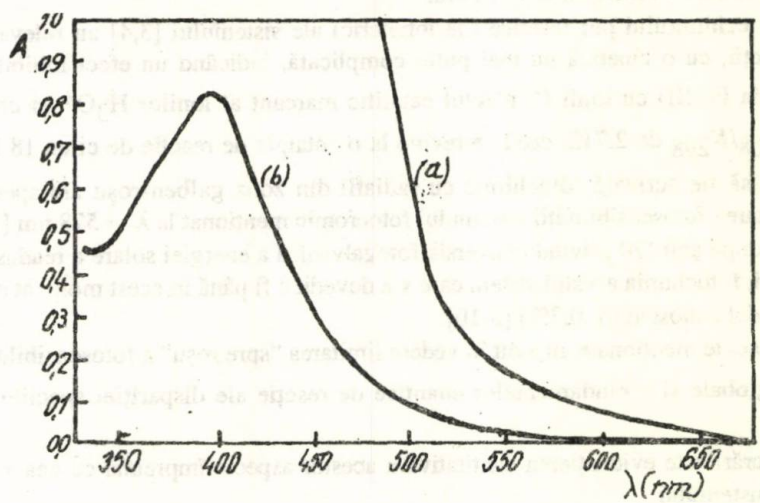


Fig.1. Spectrul de absorbție al sistemului : Fe^{2+}/Fe^{3+} - I^- / I_3^-

a - $[Fe^{3+}]_o = 10^{-2}$ M; $[I^-]_o = 2{,}25 \cdot 10^{-2}$ M; l = 1mm; b - $[Fe^{3+}]_o = 10^{-3}$; $[I^-]_o = 10^{-2}$ M; l = 1 mm

Au fost urmărite în timp mărimile:
a) gradul de transformare sau conversia

$$\alpha = \frac{A_o - A}{A_o} = \frac{V_o - V}{V_o} \qquad (3)$$

unde A_0 și A, respectiv V_0 și V sunt absorbantele inițiale și la momentul t al iradierii, respectiv volumele de titrant pentru aceleași momente ale iradierii;

b) fracția de reactant (I_2, I_3^-) nereacționat identică cu cea de Fe(II) neoxidat,

$$\beta = 1 - \alpha \qquad (4)$$

respectiv - ln β

c) gradul de oxidare R al sistemului

$$R = \frac{\beta}{\beta_o} \qquad (5)$$

unde β_0 este mărimea corespunzătoare momentului inițial al iradierii și este evaluat în raport cu cantitatea de I_2 și I_3^- pe care ar conține-o sistemul în cazul în care reacția inversă ar fi totală. Tabelul 1 redă modificarea în timp a acestor mărimi pentru cazul iradierii la $\lambda = 436$ nm și respectiv la întuneric.

Comportarea la iradiere a sistemului fotocromic pentru diferitele radiații excitatoare este redată de evoluția mărimii ($\alpha - \alpha_0$), (fig.2).

Din examinarea curbelor $\alpha - \alpha_0 = f(t)$ se remarcă atingerea fotostaționarității pentru toate lungimile de undă cu excepția $\lambda = 650$ nm, care necesită mai mult de 200 min iradiere. Sub iradiere cu lumină albă fotostaționaritatea se instalează la timpi scurți de expunere, dar la valori mari ale conversiei nete neincluse în scala graficului.

Tabelul 1

VARIAȚIA ÎN TIMP A MĂRIMILOR α, R ȘI ln β LA IRADIEREA SISTEMULUI FOTOCROMIC ȘI ÎN LIPSA IRADIERII.

$\lambda = 436$ nm; $I_0 = 1{,}98 \cdot 10^{-5}$ M.s^{-1}; absorbția totală ($F_R = 1{,}000$)

Fotochimic				Termic			
t, min	α	R	-ln β	t, min	α	R	—ln β
0	0,362	1,000	0,449	0	0,777	0,349	1,491
1	0,400	0,941	0,509	1	0,710	0,454	1,238
3	0,503	0,779	0,699	5	0,688	0,489	1,165
5	0,611	0,609	0,943	10	0,668	0,520	1,102
10	0,748	0,395	1,376	20	0,628	0,583	0,988
20	0,769	0,362	1,464	30	0,615	0,604	0,953
30	0,773	0,356	1,480	50	0,572	0,671	0,842
45	0,777	0,349	1,491	80	0,532	0,734	0,758
60	0,777	0,349	1,491	135	0,478	0,818	0,648
	0,777	0,349	1,491		0,362	1,000	0,449

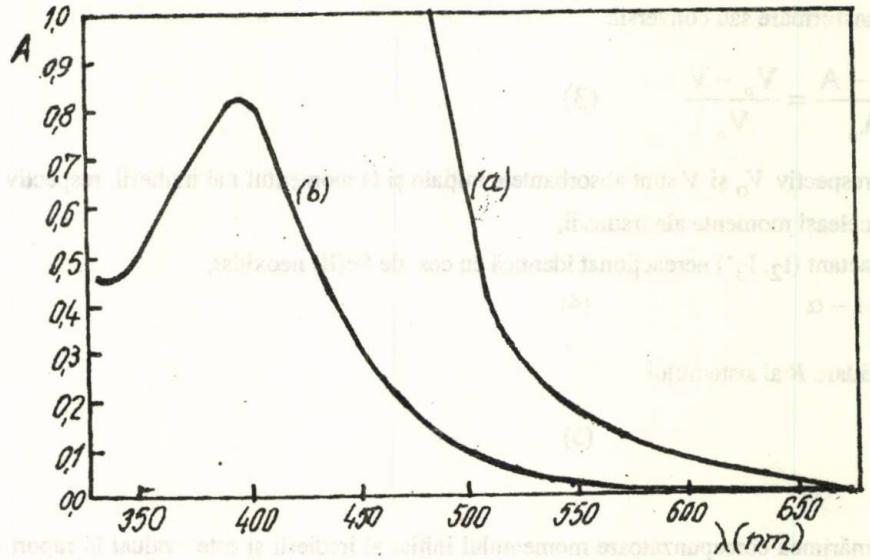


Fig.2. Variția conversiei nete ($\alpha - \alpha_0$) cu timpul de iradiere funcție de lungimea de undă a radiației excitatoare

$t = 25^0$ C ; λ = 405,436, 546, 578, 650 nm și lumină integrală

Fotostaționaritatea este marcată de apariția palierului și depinde de randamentul cuantic de reacție, φ_R, de constanta de viteză a reacției opuse de întuneric (Δ), k_1, de intensitatea radiației excitatoare incidente pe sistem, I_0, de fracția de lumină absorbită de acesta, F_R și de temperatura la care are loc iradierea. Simpla examinare a curbelor: $\alpha - \alpha_0 = f(t)$ în lipsa valorilor sus numiților parametri poate conduce la concluzii eronate. Spre exemplificare se examinează curbele corespunzătoare lui λ = 405 și respectiv 546 nm. Se deduce că excitarea la prima lungime de undă este ineficientă comparativ cu cea corespunzătoare celei de a doua. Concluzia este falsă, deorece randamentele cuantice nu diferă sensibil ca ordin de mărime, iar intensitatea de exercitare este de circa 10 ori mai mare pentru λ = 546 nm decât pentru λ = 405 nm. Esențial este faptul că lumina roșie este fotochimic activă pentru sistemul fotocromic studiat, extinzând domeniul de eficiență fotochimică la λ = 650 nm și în principiu și mai departe, lucru nemenționat până acum în literatură.

În ceea ce privește cinetica globală a reacției, aceasta este complexă, fiind dependentă de cea a reacțiilor termice și respectiv fotochimice. Pentru primii timpi de iradiere, departe de fotostaționaritate, reacția fotochimică globală respectă convenabil o cinetică de ordinul 1, independent de lungimea de undă λ a radiației excitatoare, așa cum rezultă din examinarea figurii 3.

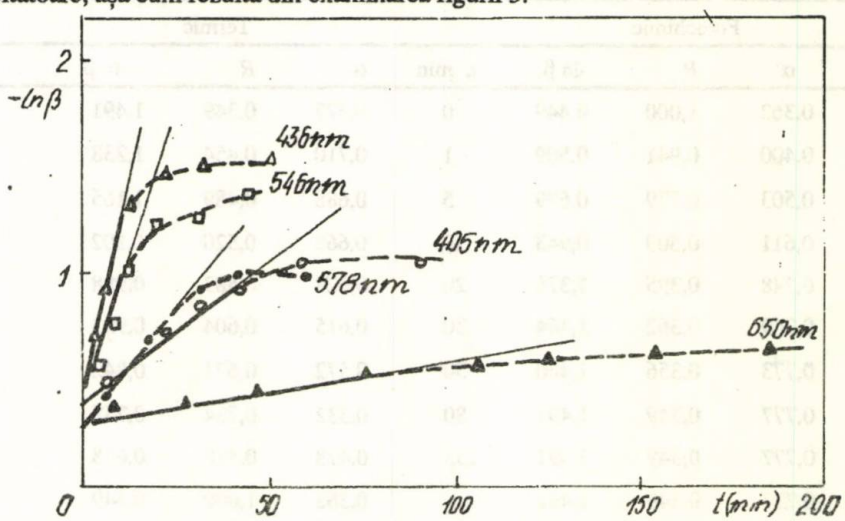


Fig.3. Cineticile aproximative de ordinul I pentru primele momente ale iradierii sistemului : Fe^{2+}/Fe^{3+} - I^- / I_3^-

Tabelul 2

DATE SINTETICE DE CINETICĂ FOTOCHIMICĂ ŞI RANDAMENTE CUANTICE DE REACŢIE LA IRADIEREA SISTEMULUI FOTOCROMIC FIER - IOD

$t = 25^oC$; α_S - conversie la fotostaţionaritate $[Fe^{3+}]_o = 0,02M$

λ,nm	α_s-α_o	$k_1.10^3$,s^{-1}	$k_1 C_o.10^6$,$m.s^{-1}$	$F^o_R I_o.10^6$,$m.s^{-1}$	φ_R
405	0,32	0,21	1,50	4,9	0,03
436	0,42	2,27	14,50	19,8	0,73
546	0,38	1,67	10,50	180	0,06
578	0,34	0,68	4,78	70	0,07
650	0,18	0,10	0,67	21,6	0,03

În ceea ce priveşte valorile randamentelor cuantice φ_R ale dispariţiei I_2 şi I_3^- sub iradiere, precum şi datele cuantice sintetice pentru toate lungimile de undă utilizate, datele ilustrative sunt prezentate în tabelul 2.

Randamentele cuantice corespunzătoare fotooxidării Fe(II) sunt conform stoichiometriei reacţiei globale (1) şi (2), duble faţă de φ_R.

Randamentele cuantice au fost calculate conform formulei [9].

$$\varphi_R = \frac{k_1 C_o}{F_R^o I_o} = \frac{V_R^o}{I_a^o} \quad (6)$$

unde V_R^o este viteza de reacţie iniţială (Ms^{-1}), I_a^o- intensitatea luminoasă absorbită la momentul zero al iradierii ($M.s^{-1}$); F_R^o-fracţia de lumină absorbită iniţial de sistemul de reacţie; C_o-concentraţia iniţială a reactantului fotosensibil, M; k_1-constanta de viteză de ordinul 1 a reacţiei fotochimice, s^{-1}.

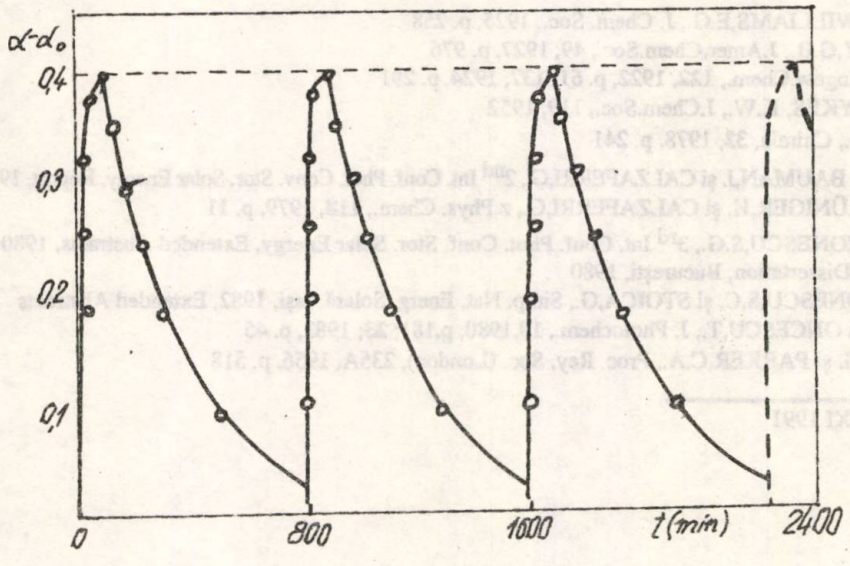


Fig.4. Reversibilitatea sistemului fotocromic Fe^{2+} / Fe^{3+} - I^- / I_3^- λ = 436

Se observă o plasare a randamentelor cuantice de reacție în domeniul 10^{-2} cu excepția notabilă a celui corespunzător radiației cu λ = 436 nm, situată la maximul curbei de absorbție (fig. 1) a sistemului fotocromic, fiind cu un ordin de mărime mai mare. Acesta este cel de al doilea rezultat remarcabil constatat experimental și în totală contradicție cu literatura [1,2]. Cu toate că ansamblul condițiilor experimentale nu coincid cu cele din literatură, diferențele nu sunt drastice și nu pot justifica rezultatul obținut. Este mai degrabă sensul variației naturale a randamentului cuantic cu l în banda de absorbție a speciei fotosensibile, decât o discrepanță din rațiuni experimentale.

În sfârșit testarea reversibilității practice a sistemului fotocromic studiat, esențială în aplicațiile acestuia în conversia fotogalvanică, a condus la rezultate încurajatoare, așa cum rezultă din ciclurile iluminare-revenire termică prezentate în figura 4.

Concluzii

Obiectivele propuse în studiul acestui sistem în prezenta lucrare au relevat deci următoarele concluzii importante în special pentru utilizarea acestuia în conversia și stocarea fotogalvanică de energie solară:

a) domeniul de acțiune fotochimică a sistemului se extinde mult spre roșu, lungimea de undă de preg $\lambda_g \geq 650$ nm, deși cu randamente cuantice mici;

b) randamentele cuantice de reacție urmează o variație particulară cu lungimea de undă a radiației excitatoare, fiind maxim $\varphi_R = 0{,}73$ pentru $\lambda = 436$ nm și scăzând cu un ordin de mărime de o parte și de alta a maximului benzii de absorbție.

Aceste rezultate sunt în totală discrepanță cu datele vechi din literatură [1,2] și au serioase determinări în mecanismul reacției fotochimice globale;

c) în concordanță cu datele mai vechi din literatură, cinetica globală a reacției fotochimice este de ordinul 1, dar acest fapt este corect doar pentru iradieri conduse până la conversii nete depărtate de fotostaționaritate. Acest fapt cinetic global nu are semnificație din punct de vedere al mecanismului de reacție, ci numai practic.

d) fotocromismul sistemului este bine respectat atâta vreme cât reactorul fotochimic asigură o bună etanșeitate, vaporii de iod fiind foarte ușor de pierdut din sistem chiar la temperatura ambiantă.

Urmează a fi publicate în conexiune cu aceste date cele privitoare la mecanismul reacției fotochimice, ce stă la baza funcționării sistemului fotocromic examinat.

Bibliografie

1. RIEDEL,E.K. și WILLIAMS,E.G., J. Chem. Soc., 1925, p. 258
2. KISHAKOWSKY,G.B., J.Amer.Chem.Soc., 49, 1927, p. 976
3. SASAKY,E., Z.Angew.Chem., **122**, 1922, p. 61; **137**, 1924, p. 291
4. FUDGE,A.J. și SYKES, K.W., J.Chem.Soc., 119, 1952
5. CALZAFERRI,G., Chimia, **32**, 1978, p. 241
6. GRÜNIGER,H.R., BAUMAN,J. și CALZAFERRI,G., 2nd Int. Conf. Phot. Conv. Stor. Solar Energy, Report, 1978, p.33
7. BAUMAN,J., GRÜNIGER,H. și CALZAFERRI,G., z.Phys. Chem., **118**, 1979, p. 11
8. ONCESCU,T. și IONESCU,S.G., 3rd Int. Conf. Phot. Conf. Stor. Solar Energy, Extended Abstracts, 1980
9. IONESCU, S.G., Dissertation, București, 1980
10. ONCESCU,T., IONESCU,S.C. și STOICA,G., Simp. Nat. Energ. Solară, Iași, 1982, Extended Abstracts
11. IONESCU,S.G. și ONCESCU,T., J. Photochem., **13**,1980, p.181; **23**; 1983, p. 45
12. HATCHARD,C.G. și PARKER,C.A., Proc. Rey. Soc. (London), 235A, 1956, p. 518

Intrat în redacție: 16 XI 1991

DUMITRU NEGOIU
TUDOR ROȘU

Proprietăți electrice, termice și termocromice ale combinațiilor de tip M_xHgI_4.

C.Z.: 541. 4/548.03

The paper presents the differential thermal analysis, compared with the Ag_2HgI_4, Cu_2HgI_4.III, Tl_2HgI_4, $PbHgI_4$, $CdHgI_4$ combinations electric conductibility. The results thus obtained lead to the idea of using the differential thermal, analysis (DTA) and the electric conductibility (EC) as the methods for assessing the thermochromic transitions in the M_xHgI_4 type inorganic combinations.

Termocromismul unui număr mare de substanțe a fost descris de Mayer M.[1] și Day J.H.[2].

Majoritatea acestor combinații se utilizează drept indicatori calitativi de temperatură[3-5] și în dispozitivele de afișaj electronic [5].

In literatură există în general unele neclarități referitorare la temperatura de tranziție termocromică a compușilor anorganici.

Pentru determinarea temperaturilor de tranziție termocromică în literatura de specialitate sunt prezentate diferite metode.

Astfel, începând, din anul 1934, Ketelaar J.A.A. [6-9], după ce a măsurat conductibilitatea electrică a compusului Ag_2HgI_4, în funcție de temperatură, a arătat faptul că, această conductibilitate se caracterizează printr-o creștere rapidă la temperaturra de tranziție termocromică. Prin urmare, conductibilitatea electrică poate constitui o metodă de apreciere a tranzițiilor termocromice.

Incepând din anul 1964, Wendland W.W. și colaboratorii [10-12] au utilizat spectroscopia de reflectanță dinamică(SRD) pentru a determina temperaturile de tranziție termocromică .

In anul 1973, Halmos Z. și Wendland W.W. [13] au utilizat rezultatele obținute de la măsurarea conductibilității electrice și analizei termice diferențiale pentru a aprecia tranzițiile termocromice caracteristice diferiților compuși anorganici.

Partea experimentală

Complecșii M_xHgI_4 (M^{n+} = Ag^+,Cu^+,Tl^+,Pb^{2+},Cd^{2+}) au fost preparați pe cale umedă după metodele descrise din literatură [14,15], iar curbele analizei termice diferențiale, precum și aparatura, cu care s-au efectuat măsurătorile, au fost descrise în lucrarea [16].

Măsurarea rezistenței electrice, pentru determinarea conductibilității electrice, s-a efectuat cu ajutorul unei punți RLC în componența căreia a fost inclus și un termostat tip HMK-RDG.

Schema generală a instalației a fost prezentată în lucrarea [17]. Probele, sub formă de pulbere, au fost pastilate (20MPa) și supuse măsurătorilor electrice, iar pe alte probe, pregătite în aceleași condiții, s-au efectuat măsurătorile analizei termice diferențiale. Rezultatele măsurătorilor sunt prezentate în figurile 1-5.

Prof.dr.doc.chim. DUMITRU NEGOIU și dr.chim. TUDOR ROȘU, Universitatea București. Facultatea de Chimie

Rezultate și discuții

Se cunoaște faptul că fenomenele termocromice apar ca urmare a modificării numărului de liganzi din sfera de coordinare a unui ion metalic, a geometriei liganzilor sau a existenței mai multor faze cristaline.

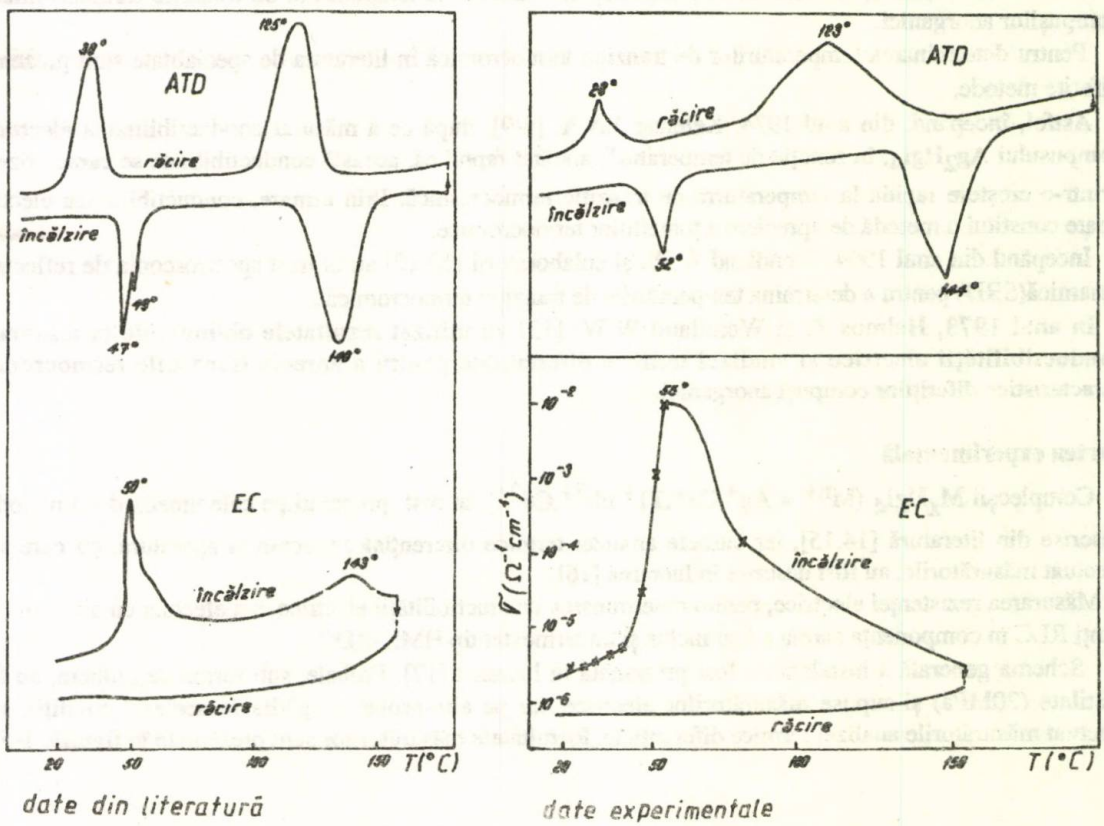
Mecanismul transformărilor termocromice, depinde, în general, de structura cristalină moleculară sau ionică a complexului respectiv, sau de unele transformări polimorfe.

Literatura de specialitate [18] precizează, pentru complecșii Ag_2HgI_4,Cu_2HgI_4, faptul că la temperatura de tranziție termocromică este implicat un mecanism de ordine-dezordine, care determină "mișcarea" ionilor metalici, fără o modificare a configurației electronice a acestor ioni.

Având în vedere cele arătate , precum și rezultatele obținute de Halmos Z. și Wendlandt W.W. [13] la măsurarea conductibilității electrice și analizei termice diferențiale, în prezenta lucrare s-a făcut o comparație între conductibilitatea electrică, funcție de temperatură, (EC), și analiza termică diferențială,(ATD), a combinațiilor M_xHgI_4, unde M^{n+} reprezintă ionii metalici Ag^+, Cu^+, Tl^+, Pb^{2+}, Cd^{2+}, în sensul utilizării tehnicilor respective ca metode de apreciere ale tranzițiilor termocromice pentru compușii menționați. Datele obținute s-au comparat apoi cu cele prezentate în literatură pentru a se constata dacă există diferențe în ceea ce privește gradul de apreciere al tranzițiilor termocromice.

a) Complexul Ag_2HgI_4

In figura 1 sunt prezentate datele obținute experimental (b) în comparație cu cele prezentate în literatură(a) . După cum se constată conductibilitatea electrică prezintă o creștere maximă la temperatura de tranziție termocromică, într-un interval de 15-20°C, după care scade la valoarea inițială. Maximul conductibilității electrice corespunde cu maximul efectului endoterm, ceea ce înseamnă că mecanismul de ordine-dezordine de la temperatura respectivă, este responsabil de creșterea conductibilității electrice, după care structura compusului devine din nou ordonată întrucât conductibilitatea scade.



date din literatură *date experimentale*

Fig.1. Curbele analizei termice diferențiale (ATD) și conductibilității electrice (EC) pentru compusul Ag_2HgI_4
a) - literatură ; b) - date experimentale

In general, dezordinea crescută a unei structuri cristaline determină o creştere a conductibiltăţii electrice. Prin urmare maximul conductibilităţii electrice dă informaţii cu privire la tranziţia termocromică caracteristică compusului.

Al doilea maxim de pe curba EC nu a mai fost sesizat aşa cum se prezintă în literatură [13].

Astfel, Adams M.D. şi Hatton P.D. [19] au precizat faptul că, cea de a doua tranziţie de pe curba EC se poate observa numai la viteze de încălzire foarte mici(5°C/zi) necesitând o perioadă lungă de timp.

Pe curba EC la răcire, nu s-a observat nici un "vârf", specific unei scăderi constante a temperaturii, aceasta depinzând de viteza cu care se răcesc probele. Din acest motiv maximele cu amplitudini foarte mici, care au apărut la temperaturi foarte diferite ,nu s-au mai înregistrat pe curbele EC la răcire.

b) Complexul Cu_2HgI_4

In figura 2 sunt prezentate datele obţinute experimental (*b*), în comparaţie cu cele descrise în literatură (*a*). Cu încălzirea probei, conductibilitatea electrică realizează un salt al cărui maxim începe la o temperatură de aproximativ 76°C şi se continuă până la circa 90°C. După cum se constată din forma curbelor, variaţia conductibilităţii electrice, funcţie de temperatură, se extinde pe un domeniu mult mai larg decât efectul endoterm de pe curba ATD.

Efectul endo-exoterm observat pe curba ATD la temperatura de 121°C nu s-a observat şi pe curba EC. La răcire nu s-a înregistrat nici un alt efect.

Deci din datele obţinute, curba EC indică procesul de "dezordine" al tranziţiei termocromice în acelaşi interval de temperatură cu efectul endoterm de pe curba ATD.

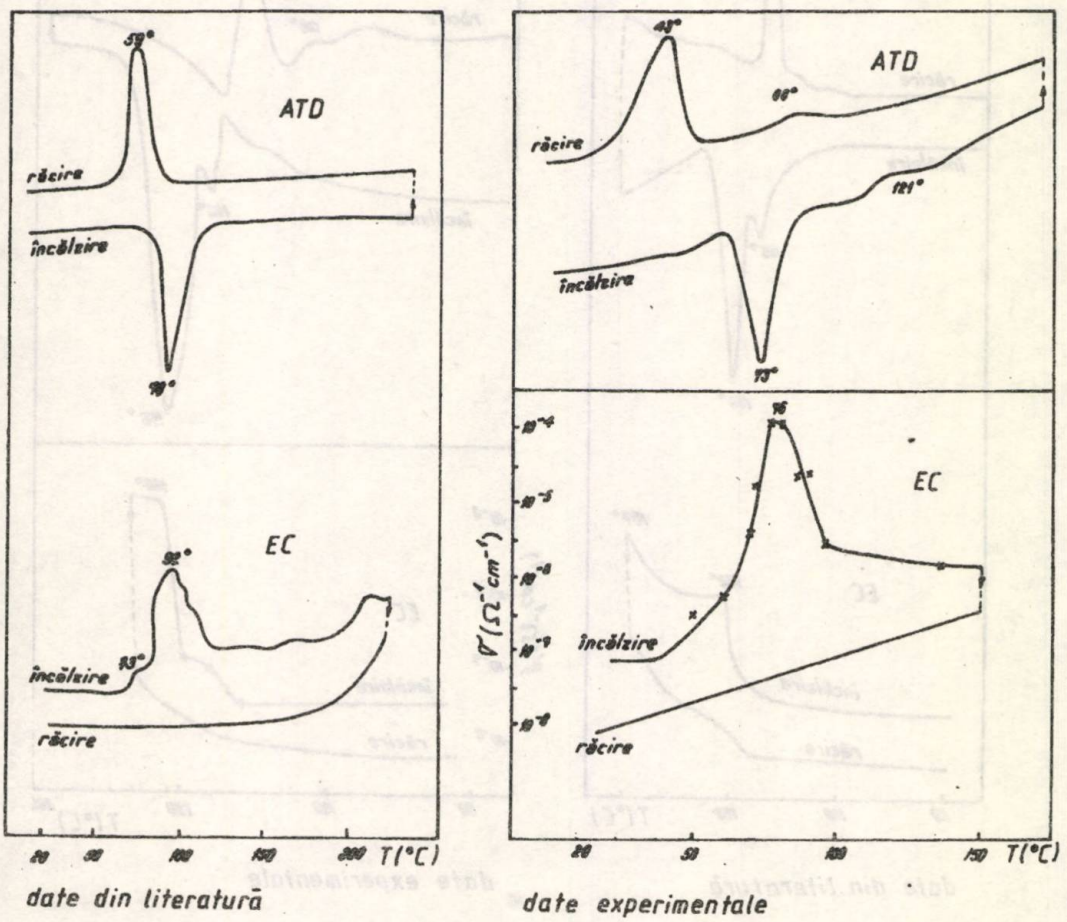


Fig.2. Curbele analizei termice diferenţiale (ATD) şi conductibilităţii electrice (EC) pentru compusul Cu_2HgI_4
a)- literatură ; *b*) - date experimentale

c) Complexul Tl_2HgI_4

Pentru compusul Tl_2HgI_4 nu s-au observat nici un fel de schimbări ale curbelor EC până la temperatura de 150°C. In figura 3 sunt prezentate datele obținute experimental (*b*) în comparație cu cele descrise în literatură(*a*).

Cu creșterea temperaturii s-a observat un "umăr" mic la temperatura de circa 150°C cu o creștere rapidă la temperatura de 160°C.

Aceste variații ale conductibilității electrice corespund celor două efecte de pe curba ATD.

Aspectul curbelor ATD și EC pare să confirme tranziția termocromică gradată observată anterior prin spectroscopie de reflectanță dinamică [9,10,12], culoarea compusului schimbându-se de la galben la roșu în intervalul de temperatură până la 160°C.

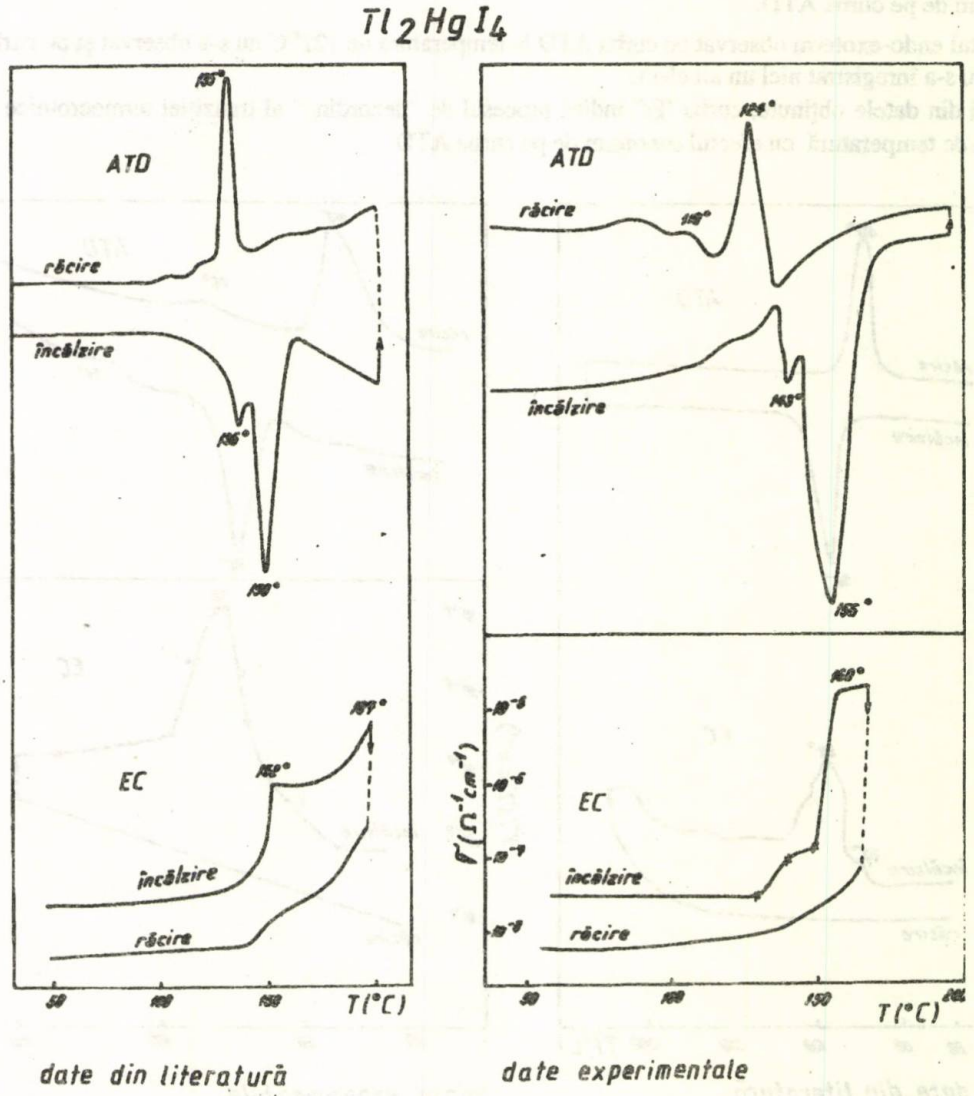


Fig.3. Curbele analizei termice diferențiale (ATD) și conductibilității electrice (EC) pentru compusul Tl_2HgI_4
a)- literatură ; *b*) - date experimentale

Complexul $PbHgI_4$

Curbele analizei termice diferențiale (ATD) și ale conductibilității electrice (EC) prezentate în literatură (*a*) și obținute în laborator (*b*) pentru compusul $PbHgI_4$ sunt redate în figura 4.

Spre deosebire de informațiile prezentate de Halmos Z. și colaboratorii cu privire la comportamentul electric al compusului $PbHgI_4$, din figura 4b, se constată variații ale conductibilității electrice la temperaturile de 110°C și 150°C, ceea ce este în acord cu efectele endo-exoterme cuprinse în domeniul respectiv de temperatură.

In lucrarea [16] în care s-a descris comportamentul termoanalitic al acestui compus s-a precizat faptul că la o creștere a temperaturii peste 150°C apare un efect endoterm pronunțat(180°C) însoțit și de o pierdere substanțială de masă , efect specific descompuneii termice. Prin urmare, variația conductibilității electrice la temperatura de circa 190°C nu este specifică compusului $PbHgI_4$.

Variația conductibilității electrice la temperaturile de 110°C și 150°C este în concordanță cu efectul endoterm de la temperatura de 110°C de pe curba analizei termice diferențiale observat de Wendlandt W.W. și colaboratori[10], respectiv cu efectul endoterm de la temperatura de 139°C obținut prin metoda spectroscopiei Raman la presiune și temperatură înaltă, de către Adams D.M. și colaboratori [19].

La răcire, pe curba EC, ca și în cazul celorlalți compuși nu s-au înregistrat maxime specifice unei scăderi constante a temperaturii.

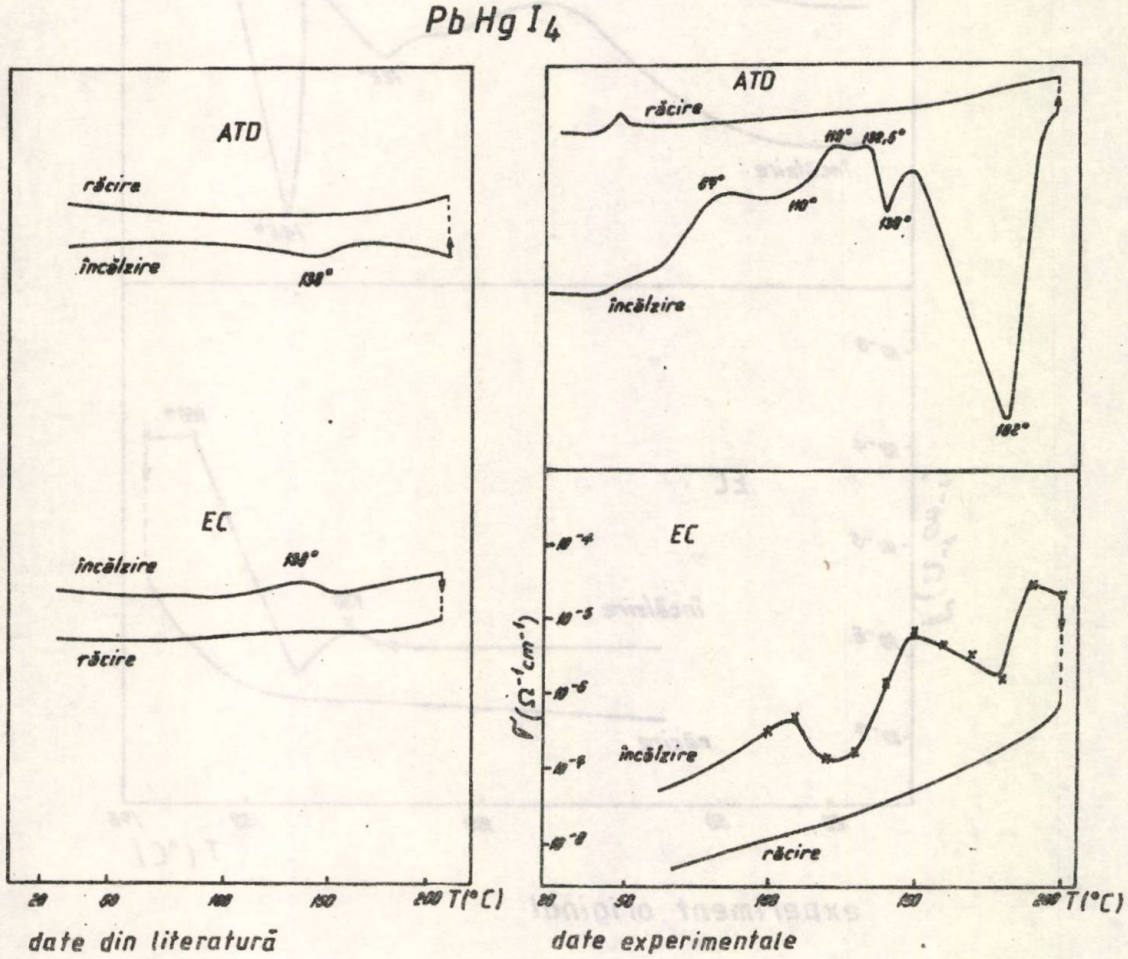


Fig.4. Curbele analizei termice diferențiale (ATD) și conductibilității electrice (EC) pentru compusul $PbHgI_4$
a)- literatură ; *b*) - date experimentale

e) Complexul $CdHgI_4$

Complexul $CdHgI_4$ nu a fost cercetat în literatura de specialitate. Curbele analizei termice diferențiale (ATD) și conductibilității electrice (EC) obținute experimental sunt redate în figura 5.

Cu creșterea temperaturii se constată o ușoară variație a conductibilității electrice cu un salt brusc în intervalul de temperatură 140-150°C. Această variație maximă a conductibilității electrice corespunde efectului endoterm pe curba analizei termice diferențiale de la temperatura de 146°C.

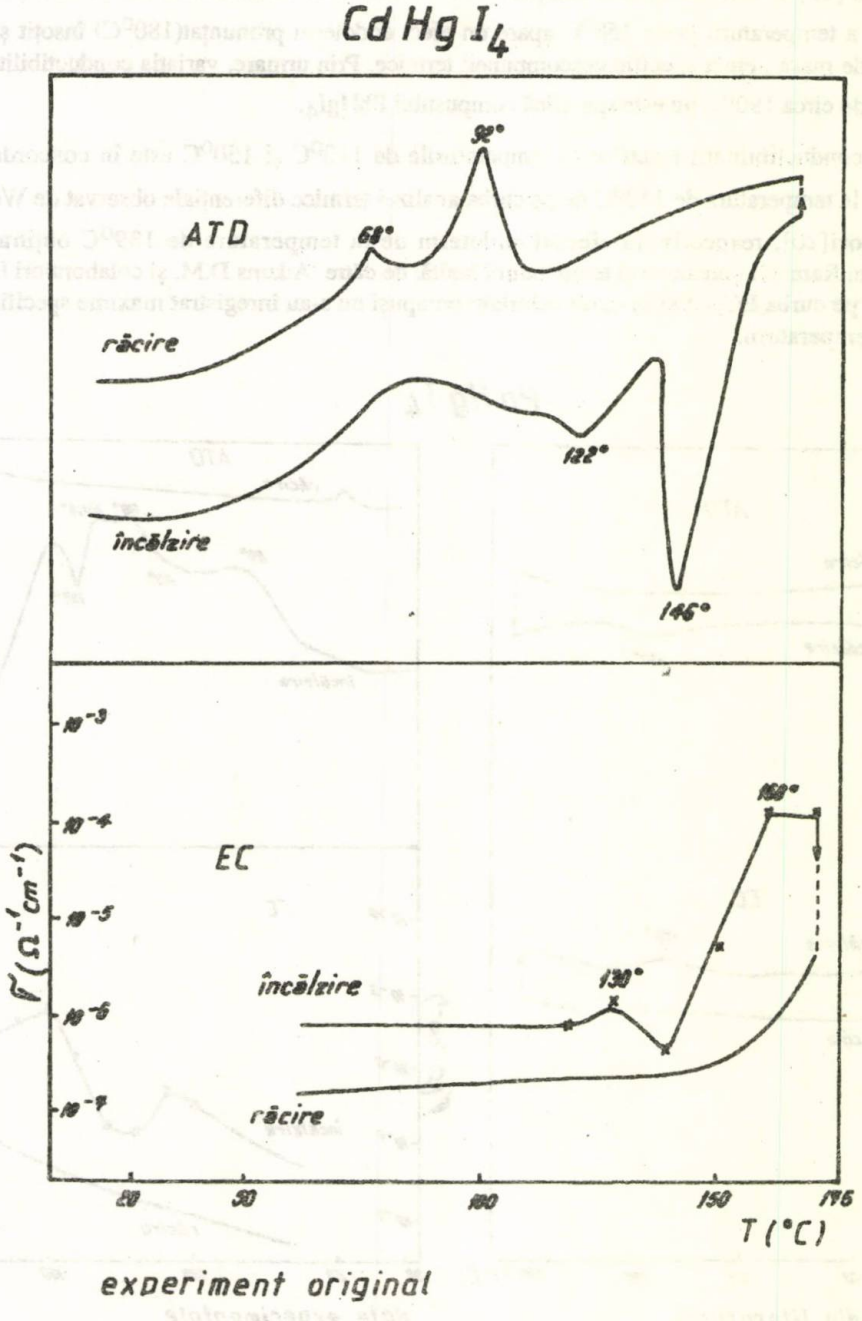


Fig.5. Curbele analizei termice diferențiale (ATD) și conductibilității electrice (EC) pentru compusul $CdHgI_4$: experiment original

Concluzii

Comparând rezultatele conductibilității electrice și analizei termice diferențiale pentru combinațiile M_xHgI_4, descrise de literatura de specialitate, cu rezultatele obținute în această lucrare se constată următoarele:

1. Forma curbelor EC și ATD pentru combinațiile Ag_2HgI_4,Cu_2HgI_4,Tl_2HgI_4 este identică cu cea prezentată în literatura de specialitate.
2. Pentru compusul $PbHgI_4$ (ion metalic bivalent) apar două salturi ale conductibilității electrice, care cuprind toate efectele termice ce au loc în jurul temperaturii de 139°C.
3. Pentru compusul $CdHgI_4$, care nu a fost studiat în literatură sub acest aspect, curba conductibilității electrice prezintă un salt în jurul temperaturii de 130°C, care corespunde efectului endoterm de la 122°C.
4. In urma determinărilor se poate aprecia că atât analiza termică diferențială, cât și conductibilitatea electrică pot constitui metode de apreciere ale tranzițiilor termocromice în clasa combinațiilor anorganice de tipul M_xHgI_4 (M^{n+} =Ag^+, Cu^+, Tl^+, Pb^{2+},Cd^{2+}).

Bibliografie

1. MEYER,M., J.Chem. Educ., **20**,1943,p.145
2. DAY,H.J., Chem.Rev., **63**,1963,p.65;**68**,1968,p.649
3. BECHMAN,C.H., și MAGINNIS J.B., Amer.J.Phys.,**19**,1951,p.424
4. ANDREWS, Gen. Elec.Rev.,**29**,1926,p.512
5. BURKOWSKI,R.P. și colaboratorii, Application of Thermochromic Materials in Display -Sympoz. Soc. Information Display, Boston, oct. 1966
6. KETELAAR,J.A.A., Z.Phys,Chem.,B26,1934,p.327
7 KETELAAR,J.A.A., Z.Phys,Chem.,B30,1935,p.53
8.KETELAAR,J.A.A.,Trans. Faraday Soc.,**34**, 1938, p.874
9.WENDLANDT,W.W., și GEORGE,T.W., Chem.Anal., **53**,1964,p.100
10.WENDLANDT,W.W., și BRADLEY,W.S.- Thermochimica Acta,1, 1970,p.529
11. PEREZ,H.G., Quin.Ind. Sao Paulo,**4**,1936,p.137
12. WENDLANDT,W.W., Pure Appl. Chem., **25**,1971,p.825
13. HALMOS, Z. și WENDLANDT,W.W., Thermochimica Acta, 7,1973,p.113
14. MEYER,M., J.Chem.Educ., **20**,1943,p.145
15. WALTON,H.F., Inorganic Preparations,Prentice-Hall,New York, 1948,p.81
16. ROȘU.T., NEGOIU,D., și TODOR.D., Rev.Chim,(București), **28**,nr.8,1987,p.723
17. NEGOIU, D., și ROȘU,T., în curs de apariție
18. ASMUSSEN , R.W., și ANDERSON,P., Acta Chem.Scand., **12**,1958,p.939
19. ADAMS M.D și HATTON P.D., J. Raman Spectroscopy, **14**, nr.3,1983,p.154

Intrat în redacție : 27 II 1992

EUGEN PINCOVSCHI
EUGEN ION SĂLCIANU

Cinetica procesului de reducere catalitică a dioxidului de sulf cu oxid de carbon

II. Parametrii cinetici ai procesului de reducere în puls cromatografic

C.Z.: 542.941.7

This paper presents the results of the study on the kinetic parameters determination under the chromatographic pulse working technique. The data thus obtained show that the sulphur dioxide reduction reaction with carbon oxide is taking place in a first degree kinetics versus the sulphur dioxide. For the rate constant (at 460°C), the value 0.66 s-1 was got and the apparent activation energy was 87.8 Kj/mol.

Intr-o lucrare anterioară[1] s-au prezentat unele date privind comportarea sistemului de reacție dioxid de sulf-oxid de carbon în puls cromatografic. Această metodă de studiu permite totodată determinarea parametrilor cinetici, ce caracterizează procesele de adsorbție, desorbție și reacție chimică.

Cinetica proceselor studiate în microreactoare în puls cromatografic se deosebește de cinetica proceselor în flux continuu datorită următorilor factori[2-4]:

- o grupă de factori este legată de starea suprafeței catalizatorului. Pulsul de reactanți introduși în microreactor întâlnește o suprafață catalitică curată, degajată de reactanții introduși anterior sau de produșii de reacție formați, datorită curentului continuu de gaz purtător . Cum nu există o respectare a echilibrului de adsorbție-desorbție pentru reactanți și pentru produșii de reacție,presiunea parțială a acestora variază, modificându-se și activitatea catalitică. In cazul în care unul din reactanți este adsorbit puternic, pe catalizator poate avea loc o conversie completă, care duce la o micșorare locală a concentrației reactantului corespunzător . In aceste condiții din bilanțul de masă local ar rezulta o conversie mai mare decât cea prevăzută termodinamic;
- o altă grupă de factori, ce condiționează procesele, ce se desfășoară în microreactor, este legată de modalitatea deplasării zonei de reactanți inițiali și de produși de reacție în stratul de catalizator, de schimbarea profilului de concentrații, de procesele de adsorbție și de desorbție implicate, de acțiunea otrăvurilor. Separarea reactanților și a produșilor de reacție în stratul de catalizator al microreactorului exercită influențe asupra proceselor catalitice [5]. De exemplu, pentru reacțiile reversibile separarea spațială a reactanților sau a produșilor de reacție modifică gradul de transformare datorită suprimării totale sau parțiale a proceselor inverse. In cazul reacțiilor consecutive separarea substanțelor de catalizator modifică selectivitatea procesului. In cazul otrăvurilor, datorită diferenței dintre coeficienții de adsorbție ai otrăvurilor și cei ai substanțeleor reactante , banda otrăvirii poate să coincidă cu zona de reacție și ca urmare nu va determina alterarea procesului catalitic. Fenomene similare pot fi observate și la autootrăvirea cu produși de reacție;

Analiza cineticii proceselor catalitice eterogene este prezentată în literatură [2,3] în strânsă legătură cu forma impulsului de reactanți și a celui de produși de reacție. Deși procesul este complex, așa cum rezultă din reacțiile prezentate în [1], s-a propus utilizarea, într-o primă etapă, a unei ecuații cinetice empirice de formă factorizabilă *) caracteristică reacțiilor ireversibile.

*) $w_R = KC_1^{n_1}C_2^{n_2}$ în care C reprezintă concentrația, *n* - ordinul parțial de reacție.

Prof.dr.ing. EUGEN PINCOVSCHI și dr.ing. EUGEN ION SĂLCIANU, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială

Tabelul 1

CONSTANTELE DE VITEZĂ DE REACȚIE PENTRU METODA DINAMICĂ CLASICĂ ȘI METODA DE LUCRU ÎN PULS CROMATOGRAFIC PENTRU DIFERITE ORDINE DE REACȚIE

Ordin de reacție	Constanta de viteză - k_i	
	metoda dinamică clasică	metoda în puls cromatografic
0	$K_O = \alpha \cdot \frac{w}{V_{cat}}$	$k_2 = \frac{2 \cdot w}{c_o \cdot V_{cat} \cdot H^2} \cdot \frac{1}{1-\alpha}$
1	$k_1 = \frac{w}{V_{cat}} . \ln(1 - \frac{1}{1-\alpha})$	$k_1 = \frac{w \ln \frac{1}{1-\alpha}}{V_{cat} . H}$
2	$k_2 = \frac{w}{V_{cat}} (\frac{RT}{P})^2 \left[\frac{4}{1-\alpha} + 4\ln(1-\alpha) + (\alpha - 4) \right]$	$k_2 = \frac{2 \cdot w}{c_o \cdot V_{cat} \cdot H^2} \cdot \frac{1}{1-\alpha}$

în care: c_o reprezintă concentrația inițială a reactantului; V_{cat} - volumul de catalizator; w - debitul de gaz purtător; H - coeficientul lui Henry, cm^3 gaz/cm^3 catalizator; α - gradul de transformare

In cazul reacțiilor ireversibile catalizate eterogen, de ordinul *n* de reacție cu izotermă liniară de adsorbție, pentru metoda în puls cromatografic literatura[2-4] prezintă modalitățile de calcul al parametrilor cinetici și al energiilor de activare în funcție de forma pulsului și de ordinul de reacție.

Determinarea ordinului de reacție s-a făcut prin verificarea ecuațiilor cinetice integrale. In tabelul 1 sunt prezentate comparativ ecuațiile cinetice integrale caracteristice diverselor ordine de reacție pentru reacțiile ireversibile în regim staționar și în condițiile pulsului cromatografic[2].

Rezultate și discuții

Pentru tratarea aspectelor cinetice ale sistemului de reacție dioxid de sulf- oxid de carbon în regim cromatografic este necesar să se determine dependența coeficientului lui Henry și a constantei de viteză de temperatură:

$$\ln H = f\left(\frac{1}{T}\right) \text{ și } \quad \ln k_i = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

Pentru determinările experimentale s-au utilizat instalația și metodologia prezentate în lucrarea anterioară [1] Coeficientul lui Henry, H, s-a determinat din date experimentale pe baza relației

$$H = \frac{V_{ret}}{V_{cat}} = \frac{\left(\tau_{rc} - \tau_{rg}\right).w}{V_{cat}}$$

în care :

V_{ret} - reprezintă volumul de retenție , cm^3 gaz; V_{cat} - volumul de catalizator,cm^3; w - debitul de gaz purtător,cm^3/s; τ_{rc} - timpul de retenție în prezența catalizatorului,s; τ_{rg} - timpul de retenție în absența catalizatorului,s.

Valorile pentru timpii de retenție τ_{rc} și τ_{rg} au fost determinate prin măsurarea timpilor de răspuns ai cromatografului în cazul microreactorului gol și al microreactorului cu catalizator. Dintre participanții la sistemul de reacție dioxid de sulf-oxid de carbon numai pentru dioxidul de sulf s-a observat modificarea timpilor de retenție cu temperatura.

Tabelul 2

DEPENDENȚA $\ln H = f(1/T)$ PENTRU w=40 ml/min ȘI V_{cat} = 0,147 cm^3(0,13g)

Mărimea \ T_{react},K		295	338	388	433	486
$\frac{1}{T}$		0,00339	0,00296	0,00258	0,00231	0,00205
τ_{rc}	s	394	374	360	353	348
	min	6,567	6,233	6,000	5,883	5,800
τ_{rg}	s	360	355	351	348	345
	min	6,000	5,197	5,850	5,800	5,750
H		154,2857	85,9864	40,8163	22,585	13,6054
$\ln H$		5,0388	4,4542	3,7091	3,1173	2,6105

Datele experimentale pentru calculul dependenței coeficientului lui Henry de temperatură sunt prezentate în tabelul 2.

Cum între coeficientul lui Henry și căldura de adsorbție există relația :

$$H = f(T)\exp\left(\frac{Q_{ads}}{RT}\right)$$

în care : $f(T)$ reprezintă funcția de temperatură ce cuprinde constanta lui Plank, constanta lui Boltzman, masa moleculară a gazului și funcția de partiție internă a moleculei în fază gazoasă și adsorbită; Q_{ads} - căldura de adsorbție a gazului pe catalizator; R- constanta universală a gazelor.

Din reprezentarea grafică $\ln H = f(\frac{1}{T})$s-a calculat căldura de adsorbție a dioxidului de sulf pe catalizatorul de cupru (7,56%) depus pe γ - alumină (fig.1)

Din panta dreptei rezultă pentru căldura de adsorbție valoarea:

$$Q_{ads} = R_{tg\beta} = 15{,}2 kj/mol$$

Această valoare reprezintă caldura de adsorbție a dioxidului de sulf pe catalizatorul utilizat în regim cromatografic.

In condițiile experimentale utilizate, ordinul de reacție a fost determinat prin verificarea ecuațiilor cinetice integrale, întrucât forma și caracteristicile pulsului produșilor de reacție nu au putut fi practic urmărite.

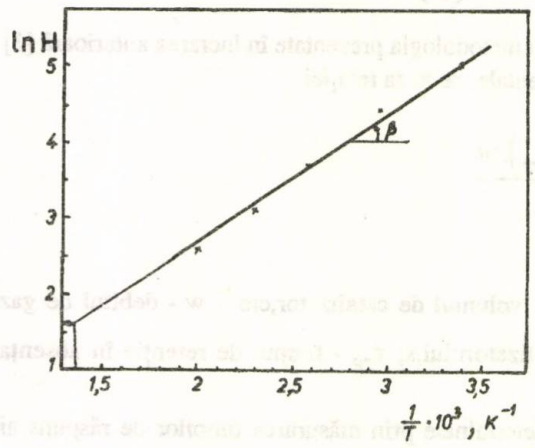


Fig.1. Dependența ln H = f (1/T)

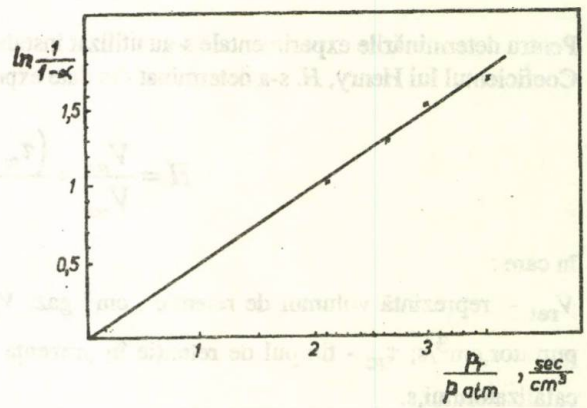


Fig.2. Verificarea ecuației constantei de viteză de reacție de ordinul 1 pentru sistemul de reacție SO_2 -CO pe catalizator de cupru depus pe γ alumină (7.6% Cu) la 460°C

Tabelul 3

DATELE VERIFICĂRII ORDINULUI DE REACȚIE ȘI A CONSTANTEI DE VITEZĂ LA 460°C

p_{atm}, mmHg	p_{react} mmHg	$\frac{p_r}{p_{atm}}$	w, cm^3/min	w', cm^3/s	$\frac{p_r}{p_{atm} \cdot w'}$	Grad de transf α	$\frac{1}{1-\alpha}$	Valoare medie $\ln\frac{1}{1-\alpha}$
753	1333	1,770	50	0,833	2,125	0,6415 0,6447 0,6430	1,0258 1,0348 1,0300	1,0302
753	1331	1,768	40	0,667	2,650	0,7308 0,7324 0,7342	1,3123 1,3183 1,3250	1,3185
753	1328	1,764	35,29	0,588	3,000	0,7832 0,7818 0,7824	1,5288 1,5223 1,5251	1,5254
753	1327	1,762	30	0,500	3,524	0,8185 0,8160 0,8173	1,7065 1,6928 1,6999	1,6997

S-a lucrat la 460°C cu 0,13g catalizator (0,147 cm^3) la diverse debite ale gazului purtător, măsurându-se suprapresiunea în reactor și gradul de transformare a dioxidului de sulf. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul 3. Cu datele obținute au fost verificate ecuațiile cinetice integrale. Mărimea $p_r/p_{atm} \cdot w$ reprezintă inversul debitului de gaz purtător corectat cu presiunea de lucru. Din panta dreptei reprezentată în figura 2 poate fi calculată constanta de viteză la temperatura de 460°C:

$$k_{460} = \frac{tg\beta}{V_{cat} \cdot H_{460}} = 0,66 \ s^{-1}$$

Valoarea coeficientului lui Henry pentru temperatura de 460° a fost obținută din figura 1

Pentru determinarea energiei de activare a reacției dioxidului de sulf cu oxidul de carbon, în puls cromatografic, pe catalizatorul de cupru (7,56% Cu) depus pe γ - alumină s-a procedat la determinarea gradului de transformare a dioxidului de sulf pentru diferite temperaturi de lucru la un debit constant de gaz purtător. Datele obținute, prezentate și prelucrate parțial în tabelul 4, se reprezintă sub forma dependenței $\ln(\ln \frac{1}{1-\alpha}) = f(1/T)$. Graficul rezultat, prezentat în figura 3, permite calculul energiei de activare aparente în regim cromatografic.

Din panta dreptei se obține pentru energia de activare aparentă, în regim cromatografic, valoarea:

$$E_{cromat.}^{activ\ ap.} = R.\ tg\ \beta = 71,6\ kJ/mol$$

Energia de activare pentru regimul cromatografic se calculează [2]:

$$E_{cromat}^{activ\ r.} = E_{cromat}^{activ\ ap.} + Q_{ads}$$

Făcând înlocuirile, rezultă valoarea:

$$E_{cromat}^{activ.\ r.} = 87,8\ kJ/mol$$

Datele obținute diferă de cele prezentate în literatură [7] pentru regimul dinamic de lucru. Valoarea mai mică a energiei de activare obținută în puls cromatografic față de condițiile dinamice clasice ar indica o activitate catalitică mai ridicată a catalizatorului, fapt ce ar putea fi explicat prin influența mai scăzută a produșilor de reacție asupra desfășurării reacției.

Tabelul 4

VARIAȚIA GRADULUI DE TRANSFORMARE AL SO_2 CU TEMPERATURA,
w=40ml/min, 0,13g catalizator

t, °C	T,K	$\frac{1}{T}$, K^{-1}	α	$\frac{1}{1-\alpha}$	$\ln \frac{1}{1-\alpha}$	$\ln(\ln \frac{1}{1-\alpha})$	Valoarea medie $\ln(\ln \frac{1}{1-\alpha})$
			0,2417	1,3187	0,2767	-1,2849	
375	648	0,001543	0,2382	1,3127	0,2721	-1,3017	-1,2859
			0,2446	1,3238	0,2805	-1,2859	
			0,3558	1,5529	0,4397	-0,8216	
400	673	0,001486	0,3505	1,5396	0,4316	-0,8404	-0,8229
			0,3600	1,5625	0,4463	-0,8064	
			0,5515	2,2997	0,8018	-0,2208	
430	703	0,001422	0,5497	2,2207	0,7978	-0,2258	-0,2200
			0,5542	2,2432	0,8079	-0,2133	
			0,7324	3,7369	1,3183	0,2763	
460	733	0,001364	0,7342	3,7622	1,3250	0,2814	0,2765
			0,7308	3,7147	1,3123	0,2718	

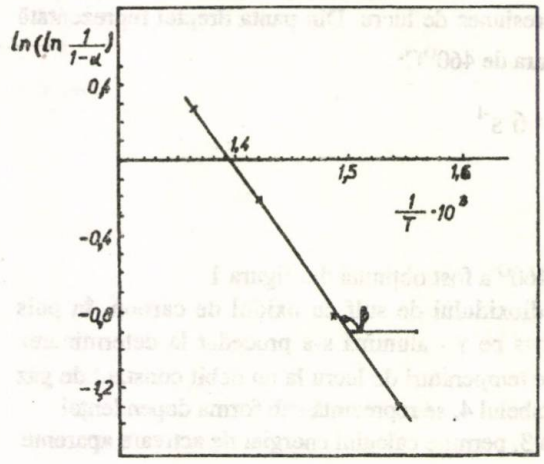


Fig.3. Dependența $\ln(\ln \frac{1}{1-\alpha}) = f(1/T)$ pentru determinarea energiei de activare în puls cromatografic

Concluzii

Studiul cineticii procesului de reducere a dioxidului de sulf cu oxid de carbon în puls cromatografic, a furnizat date importante privind activitatea catalizatorului pe bază de cupru (7,56%Cu) depus pe alumină. Căldura de adsorbție a dioxidului de sulf, componentul amestecului de reacție, pentru care timpul de retenție variază cu temperatura catalizatorului, determinată în condițiile de lucru în puls cromatografic, este de aproximativ 15,2 kJ /mol, iar energia de activare aparentă, în aceleași condiții de lucru, este de circa 87,8 kJmol. Reacția se desfășoară în puls cromatografic, după o cinetică de ordinul 1 în raport cu dioxidul de sulf.

Bibliografie

1. PINCOVSCHI,E. și SĂLCIANU,E.I., Rev. Chim. (București),45,nr.2,1994,p.116
2. GAZIEV,G.A., FILINOVSKII, V,Iu. și IANOVSKII,M.I., Kinet. i Katal., IV,nr. 5, 1963, p. 688.
3. ROGINSKII,G.Z., și ROZENTAL,A.L., Dokl. Akad. Nauk SSSR,146,nr.1,1962,p.152
4.IANOSKII,M.L., și BERMAN,A.D., Usp. Him., XLII,nr. 1,1973,p.147
5. BASSET,D.W. și HABGOOD,H.W., J.Phys.Chem.,64,1960,p.769
6.SĂNDULESCU,I. și PIRVULESCU,V., Rev.Chim.(București),30,nr.11,1979,p.1086
7. QUINLAN,C.W., OKAY,V.C. și KITTRELL,J.R., Ind.Eng.Chem., Process Des. Develop.,12,nr.1,1973,p.107

Intrat în redacție :11 IX 1992

TĂNASE DOBRE
OCTAVIAN FLOAREA

Absorbția în coloană cu umplutură mobilă a gazelor rezultate la atacul nitric al fosforitelor

C.Z.: 66.074.55/ 631.893

Nine differential questions are used for washing process description. Plug flow and plug flow with axial dispersion are considered for gas and liquid respectively. Relations developed in previous papers [1-4, 7, 8] are considered for model parameters.
Numeric exemplification serves to complete the presented paper..

Prima fază a procesului tehnologic de fabricare a îngrășămintelor complexe cu azot, fosfor și potasiu o constituie atacul cu acid azotic al rocii fosfatice (apatită sau fosforită).

Pe lângă reacțiile principale, care duc la formarea, în fază lichidă, de compuși utili ($CaHPO_4$, $Ca(NO_3)_2$), din cauza impurităților materiei prime, cât și a temperaturii la care decurge atacul (peste 90°C) apar și o serie de procese secundare care modifică compoziția gazelor rezultate din proces care vor conține : NO_x, CO_2, SiF_4, N_2, O_2 și vapori de apă până la saturare. Pentru o capacitate de producție de 20-25 t/h apatită prelucrată debitul, de gaze, ce trebuie purificat în vederea îndepărtării compușilor poluanți, este de aproximativ 5000 Nm^3/h.

Procesele fizico chimice care au loc în timpul spălării acestor gaze-reprezentând în principal : a) oxidarea și absorbția NO; b) hidroliza în masa lichidă sau în picături a SiF_4; c) reacții în faza lichidă ($Ca^{+2} + F^-$; $Ca^{+2} + H_2O + CO_2$; $Ca^{+2} + NO_3^-$ etc) - cu formare de compuși solubili sau insolubili, fac dificilă conducerea acestei operații în turnuri cu umplutură fixă sau cu talere datorită blocării acestora prin depunerea parțială sau totală a solidelor rezultate din procesele susmenționate.

Având în vedere că depunerea de solide nu este posibilă în cazul în care spălarea are loc în strat din umplutură mobilă această tehnică de contactare este de recomandat.

In acest sens în lucrarea de față se prezintă un model matematic privind dimensionarea tehnologică a coloanelor cu strat mobil pentru spălarea gazelor de atac. Totodată se insistă și asupra soluționării modelului prin particularizarea acestuia pe un caz numeric.

Relațiile de calcul ale parametrilor modelului au fost cele dezvoltate în lucrări anterioare [1,2,3,4].

Prezentarea modelului

Având în vedere compoziția gazelor, ce rezultă prin atacul rocii, prezentată în tabelul 1, se poate considera că la spălarea cu apă sau suspensie apoasă în stratul mobil se produc următoarele procese:

- în faza gazoasă : oxidarea NO la NO_2:

$$NO + 1/2 O_2 \longrightarrow NO_2 \qquad \Delta H_r = -114\ kJ/mol\ NO_2 \tag{1}$$

- între gaz și lichid : absorbția și reacția cu apa a NO_2 și SiF_4, precum și condensarea sau vaporizarea apei:

$$3NO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO\uparrow \qquad \Delta H_r = -73\ kJ/mol\ NO \tag{2}$$

Conf.dr.ing.TĂNASE DOBRE și prof.dr.ing. OCTAVIAN FLOAREA, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială

$$SiF_4 + 3H_2O \rightarrow 4HF + H_2SiO_3 \qquad \Delta H_r = -50kJ/mol\ SiF_4 \tag{3}$$

$$H_2O_v \Leftrightarrow H_2\ O_l \qquad \Delta H_r = -38,7\ \ kJ/mol \tag{4}$$

Stabilirea ecuațiilor modelului este rezultatul aplicării relațiilor de conservare și de cinetică fizică pentru masă (substanță) și căldură referitoare la un volum de control delimitat în stratul de umplutură.

In baza celor prezentate în lucrările anterioare [1-4] se consideră circulația gazului ca fiind cu deplasare totală iar a lichidului corespunzătoare unei curgeri cu dispersie axială.

Totodată se adoptă următoarele ipoteze: 1) în stratul de umplutură mobilă fazele sunt uniform distribuite pe înălțime (ε_s,ε_g,ε_l nu depind de poziție în strat); 2) reacțiile (2) și (3) sunt complete și ireversibile; 3) căldura generată de reacția (1) este preluată numai de gaz, iar cea generată de reacțiile (2),(3), (4) rămâne integral în faza lichidă; 4) umplutura din corpuri mobile nu acumulează căldura având local aceeași temperatură cu faza lichidă; 5) oxidul de azot, azotul și dioxidul de carbon sunt considerate, prin comparație cu NO_2 și SiF_4, ca fiind insolubile; 6) reacția (1) decurge după o cinetică de ordinul 2, iar celelalte (2),(3),(4) sunt controlate de transferul interfazic al componentului considerat.

Pentru faza gazoasă se scriu 5 ecuații de bilanț corespunzând participanților la reacțiile menționate. Notațiile utilizate rezultă din figura 1. In acord cu modelul de curgere acceptat și cu considerațiile prezentate, acestea se particularizează după cum urmează:

bilanț NO_2 : NO_2 + NO_2 - NO_2 = NO_2 (5)

intrat — format în strat (reacția 1) — transferat — ieșit

$$Gin_1(Y_1 + dY_1) + r_f\varepsilon_g Sdz - K_y\sigma_{gl}(Y_1 - Y_1^*)Sdz = Gin_1 Y_1 \tag{6}$$

bilanț NO : NO - NO + NO = NO (7)

intrat — transformat în NO_2 — format (reacția 2) — ieșit

$$Gin_2(Y_2 + dY_2) + r_f\varepsilon_g Sdz + \frac{1}{3}K_y\sigma_{gl}(Y_1 - Y_1^*)Sdz = Gin_2 Y_2 \tag{8}$$

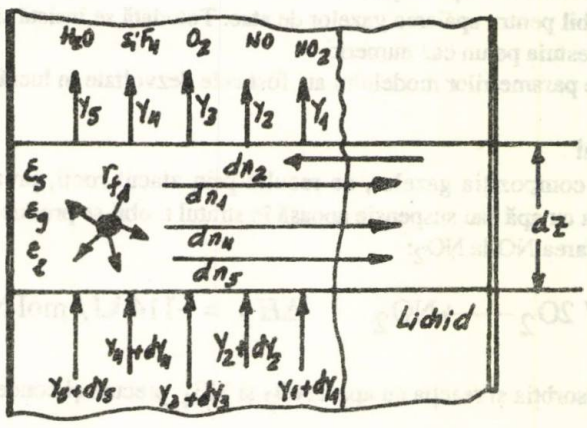


Fig.1. Schema bilanțului diferențial de materiale pentru faza gazoasă

bilanț O_2: O_2 - O_2 = O_2

intrat consumat ieșit (9)

(reacția 1)

$$Gin_3(Y_3 + dY_3) - \frac{1}{2} r_f \varepsilon_g Sdz = Gin_3 Y_3 \quad (10)$$

bilanț SiF_4: SiF_4 - SiF_4 = SiF_4

intrat transferat ieșit (11)

(reacția 3)

$$Gin_4(Y_4 + dY_4) - K_{ysi}\sigma_{gl}(Y_4 - Y_4^*)Sdz = Gin_4 Y_4 \quad (12)$$

bilanț vapori H_2O - vapori H_2O = vapori H_2O

vapori H_2O intrați transferați ieșiți (13)

(considerați conform 4)

$$Gin_5(Y_5 + dY_5) - K_{yH_2O}\sigma_{gl}(Y_5 - Y_5^*)Sdz = Gin_5 Y_5 \quad (14)$$

In mod similar pentru faza lichidă, bilanțul diferențial al HNO_3 și al HF (reacțiile (2) și (3) este exprimat prin considerarea existenței dioxidului de azot și tetrafluorurii de siliciu în soluție. In baza schemei de bilanț din figura 2 se obțin exprimările următoare:

bilanț HNO_3 : NO_2 + NO_2 = NO_2

exprimat prin NO_2 intrat transferat ieșit (15)

(reacția 2)

$$LX_1 + \frac{\rho}{M_l} S\varepsilon_l D_l \frac{d(X_1 + dX_1)}{dz} + \frac{2}{3} K_y \sigma_{gl}(Y_1 - Y_1^*)Sdz = L(X_1 + dX_1) + \frac{\rho_l}{M_l} S\varepsilon_l D_l \frac{dX_1}{dz} \quad (16)$$

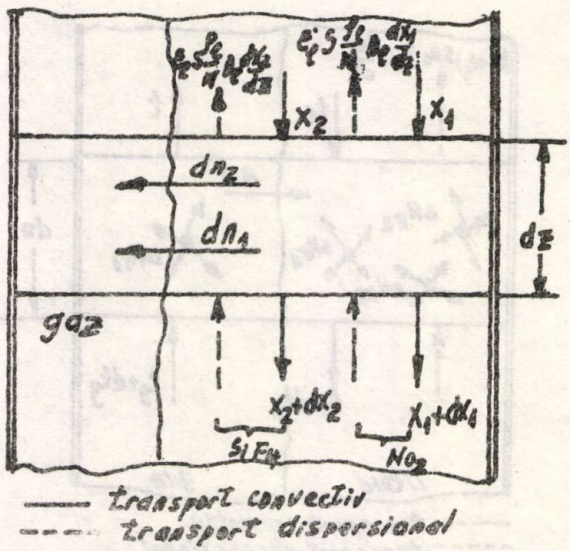


Fig.2. Schema bilanțului diferențial de materiale pentru faza lichidă

bilanț HF :	SiF4	+	SiF4	=	SiF4	
(exprimat prin SiF4)	intrat		transferat (reacția 3)		ieșit	(17)

$$LX_2 + \frac{\rho}{M_l} S\varepsilon_l D_l \frac{d(X_2 + dX_2)}{dz} + K_{ysi}\sigma_{gl}(Y_4 - Y_4^*)Sdz = L(X_2 + dX_2) + \frac{\rho_l}{M_l}\varepsilon_l S D_l \frac{dX_2}{dz} \quad (18)$$

Aplicarea bilanțului termic diferențial pentru faza gazoasă și lichidă în acord cu figura 3 și cu structura curgerii considerate, particularizează relațiile generale (19), (21) la (20), (22).

- bilanț termic gaz:

Căldură intrată	- Căldură generată reacția (1)	- Căldură transferată lichidului	= Căldură ieșită	(19)

$$\sum_1^7 G_i c_{pi} t_g - r_f \Delta Hr_1 \varepsilon_g Sdz - K_{if}\sigma_{gl}(t_g - t_l)Sdz = \sum_1^7 G_i c_{pi}(t_g + dt_g) \quad (20)$$

bilanț termic lichid :

- bilanț termic gaz:

Căldură intrată	- Căldură generată reacțiile (2,3,4)	- Căldură primită de la gaz	= Căldură ieșită	(21)

$$\begin{aligned} &L_t\rho_l c_l t_l + (\varepsilon_l + \varepsilon_s)SD_l\varepsilon_l c_l \frac{dt_l}{dz} - \frac{2}{3}\Delta Hr_2 K_y \sigma_{gl}(Y_1 - Y_1^*)Sdz - \\ &-\Delta Hr_3 K_{ySi}\sigma_{gl}(Y_4 - Y_4^*)Sdz - \Delta Hr_4 K_{yH_2O}\sigma_{gl}(Y_5 - Y_5^*)Sdz + \\ &+K_{if}\sigma_{gl}(t_g - t_l)Sdz = L_t\rho_l c_l(t_l + dt_l) + \\ &+(\varepsilon_s + \varepsilon_l)SD_l\rho_l c_l \frac{d(t_l + dt_l)}{dz} \end{aligned} \quad (22)$$

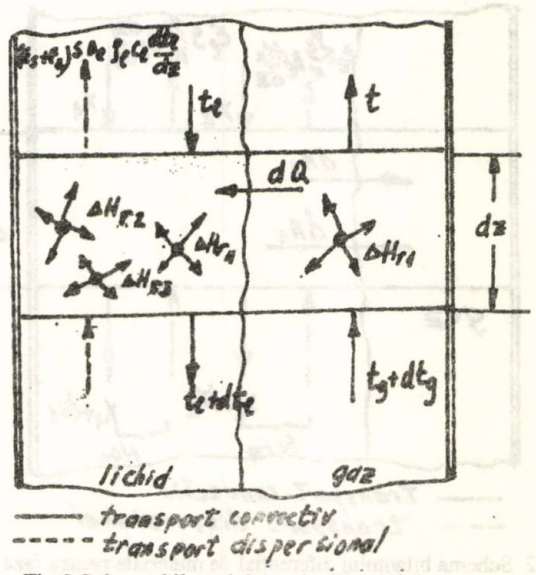


Fig.3 Schema bilanțului termic diferențial

Prin prelucrarea reacțiilor anterioare rezultă forma finală a celor 9 ecuații diferențiale, ce descriu desfășurarea staționară a procesului de spălare discutat.

$$\frac{dY_1}{dz} = \frac{Ky\sigma_{gl}S}{Gin_1}\left(Y_1 - Y_1^*\right) - \frac{r_f\varepsilon_g S}{Gin_1} \tag{23}$$

$$\frac{dY_2}{dz} = \frac{r_f\varepsilon_g S}{Gin_2} - \frac{1}{3}\frac{Ky\sigma_{gl}S}{Gin_1}\left(Y_1 - Y_1^*\right) \tag{24}$$

$$\frac{dY_3}{dz} = \frac{1}{2}\frac{r_f\varepsilon_g S}{Gin_3} \tag{25}$$

$$\frac{dY_4}{dz} = \frac{K_{ysi}\sigma_{gl}S}{Gin_4}\left(Y_4 - Y_4^*\right) \tag{26}$$

$$\frac{dY_5}{dz} = \frac{K_{yH_2O}\sigma_{gl}S}{Gin_5}\left(Y_5 - Y_5^*\right) \tag{27}$$

$$\frac{d^2X_1}{dz^2} + \frac{M_l}{\rho_l S\varepsilon_l D_l}\frac{dX_1}{dz} = \frac{2}{3}\frac{K_y\sigma_{gl}M_l}{\rho_l\varepsilon_l D_l L}\left(Y_1 - Y_1^*\right) \tag{28}$$

(29)

$$\frac{d^2X_2}{dz^2} + \frac{M_l}{\rho_l S\varepsilon_l D_l}\frac{dX_2}{dz} = \frac{K_{y_{si}}\sigma_{gl}M_l}{\rho_l S\varepsilon_l D_l L}\left(Y_4 - Y_4^*\right)$$

$$\frac{dt_g}{dz} = -\frac{r_f\Delta Hr_1\varepsilon_g S}{\sum_1^7 G_i C_{pi}\, c_{pi}}\left(t_o - t_l\right) \tag{30}$$

$$\frac{d^2t_l}{dz^2} + \frac{L_z M_l}{(\varepsilon_s+\varepsilon_l)SD_l\rho_l}\frac{dt_1}{dz} = -\frac{2}{3}\frac{\Delta Hr_2 K_y\sigma_{gl}}{c_1(\varepsilon_l+\varepsilon_s)D_l\rho_l} - \frac{\Delta Hr_3 K_{ysi}\sigma_{gl}}{c_1(\varepsilon_1+\varepsilon_s)D_l\rho_l}\left(Y_4 - Y_4^*\right) -$$

$$\frac{\Delta Hr_4 K_{yH_2O}\sigma_{gl}}{c_1(\varepsilon_l+\varepsilon_s)D_l\rho_l}\left(Y_5 - Y_5^*\right) + \frac{K_{if}\sigma_{gl}}{c_l(\varepsilon_l+\varepsilon_s)D_l\rho_l}\left(t_g - t_l\right) \tag{31}$$

Soluționarea modelului

Pentru dimensionarea tehnologică trebuie prezentată compoziția gazului la intrare în coloană și impus gradul de reținere a componentului principal.

Dacă umplutura mobilă este dispusă în mai multe straturi se consideră că procesele, ce au loc în zona dintre acestea , sunt neimportante pe motiv că ele decurg cu viteze mult mai mici decât în strat și că volumul acestei zone este mai mic în comparație cu cel de contactare.

Numărul mare de ecuații diferențiale ale modelului determină în rezolvare utilizarea unei metode numerice.

Totodată, pentru rezolvare, trebuie determinate valorile mărimilor, care în calcul rămân nemodificate de la o iterație la alta(S, ε_l, Δ_l, L etc.) Datorită particularităților calculului acestor mărimi, imprimate de specificitatea acestei tehnici de contactare, se va prezenta în detaliu determinarea acestora utilizând în acest sens date din tabelul 1.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA GAZELOR REZULTATE PRIN ATACUL NITRIC AL FOSFORITELOR

Nr. crt.	Denumire	G_{vi}, m^3/h	y_i % mol
1	oxid de azot (NO)	29,8	0,48
2	bioxid de azot (NO_2)	357,4	5,75
3	tetraclorură de siliciu (SiF_4)	106,3	1,72
4	oxigen (O_2)	751,7	12,08
5	azot (N_2)	4148,9	66,60
6	bioxid de carbon (CO_2)	72,9	1,17
7	vapori apă (H_2O)	717,8	11,55

Calculul secțiunii coloanei : Se alege umplutura mobilă din bile de polietilenă cu d_p = 30 mm și ρ_p = 300 kg/m^3 . In condițiile datelor din tabelul 1 densitatea gazului are valoarea ρ_g = 0,91 kg/m^3.

Se obține : w_g min = 0,9 ($d_p \rho_p / \rho_g$) ^{0,5} = (0,03 . 300/0,91) ^{0,5} = 2,85 m/s.

Se adoptă w_g = 3,2 m/s și rezultă D = $(4Gv/\pi w_g)^{0,5}$ = $(4 . 6123,5/ . 3600.3,2)^{0,5}$ = 0,8 m

Calculul densității de stropire : Ca lichid absorbant se utilizează apa de recirculare caracterizată prin conținutul de materiale solide (q_s = 0,5 %, ρ_l = 1020 kg/m^3) și prin absența compușilor produși conform reacțiilor (1), (2), (3). Un bilanț de materiale pe coloană pentru dioxidul de azot conduce la relația :

$$q_{vl} = \frac{Gin_1(Y_{1N+1} - Y_{11})M_l}{(\alpha X_N^* - X_o)\rho_l S} \qquad (32)$$

care cu valorile numerice G_{in1} = 196,6, Y_{1N+1} = 0,058, Y_{11} = 0,005 M = 18, α = 0,8, X_o = 0, ρ_l = 1020 și respectiv X_N^* = 0,15 kmoli NO_2/kmoli apă (conform celor ce rezultă din prezentarea echilibrului) conduce la valoarea q_{vl} = 3,16 m^3/m^{2}h.

Viteza minimă de mobilitate. Expandarea stratului. Pentru viteza de mobilitate se folosește relația $w_{gmin} = w_{gmin} e^{-83 q_{vl}}$ care, cu valorile numerice stabilite anterior, conduce la w_{gmin} = 2,65 m/s. Cu această valoare se obține pentru expandarea stratului valoarea: $\frac{H_d}{H_o}$ = 1 + 0,18 (w_g - w_{gmin}) $q_{vl}^{0,35}$ = 1 + 0,18 (3,2 - 2,65) $3,16^{0,35}$ = 1,15.

Considerând înălțimea stratului fix H_o = 0,4 m se obține H_d = 0,46 m

Expandarea corespunde stării de operare cu mobilitate incipientă caracterizată prin lipsa pistonărilor sau a canalizării.

Se poate decide construcția coloanei din secții de înălțime de 0,6 m separate prin grătare de susținere a umpluturii.

Fracția de lichid de gaz și de solid din stratul de umplutură se calculează după relațiile prezentate în lucrări anterioare [2,3].

$$\varepsilon_l = 0,216 \frac{(30H_d + 8)}{(30H_d + 6)} q_{wl}^{0,6} \varphi^{-0,5} d_p^{-0,5} = 0,216 \frac{(30.0,46 + 8)}{(30.0,46 + 6)} \cdot 0,00088^{0,6} \, 0,03^{-0,5} = 0,0202 \text{ m}^3 / m^3$$

$$\varepsilon_g = 0,19 W_{e_g}^{0,11} F_{r_g}^{0,22} = 0,19 \left(0,03 \cdot 3,2^2 \cdot 1000 / 0,72\right)^{0,11} (3,2 \cdot 10 \cdot 0,02)^{0,22} = 0,702 \text{ m}^3 / \text{m}^3$$

$\varepsilon = 1 - \varepsilon_g - \varepsilon_l = 0{,}2788\ m^3/m^3$

Coeficientul de amestecare axială a fazei lichide se calculează în baza relațiilor dezvoltate în [3]. Astfel se obține :

$$\alpha_3(H_d) = -\left(12H_d + 6H_d^2\right) = -(12.4{,}6 + 6.4{,}6)^2 = 182{,}6;$$

$$\alpha_4(H_d) = -\left(8H_d + 6{,}4H_d^2 + 1{,}2H_d^3\right) = -289{,}02;$$

$$\alpha_5(H_d) = 2 + H_d = 6{,}6\ ;$$

$$\alpha_6(H_d) = 3 + 3H_d + 1{,}2\ H_d^2 = 42{,}2$$

$$\varphi_\tau''(0,H_d) = \left[\alpha_3(H_d)\alpha_5(H_d) - 2\alpha_4(H_d)\alpha_6(H)\right] / \alpha_5^3(H_d) = 80{,}63;$$

$$\varphi_\tau'(0,H_d) = \tfrac{3}{2}H_d + \frac{H_d}{H_d+2} = 7{,}59;\ \sigma^2 = \varphi_\tau''(0,H_d) / \left[\varphi_\tau'(0,H_d)\right]^2 - 1 = 0{,}399$$

Rezolvând ecuația $\frac{2}{P_e} - \frac{2}{P_e^2}\left(1 - e^{-Pe}\right) = \sigma^2$ se obține Pe = 4,5 din care rezultă D_l = 0,0062 m2/s

Cinetica oxidării în fază gazoasă a oxidului de azot (reacția(1)) se exprimă prin relația

$$r_f = -\frac{dc_{NO_2}}{dz} = K_r C_{NO}^2 C_{O_2} = \left(\frac{\rho_g}{M_g}\right)^3 K_r Y_2^2 Y_3$$ în care constanta de reacție este exprimată

dependența de temperatură în forma : $K_r = 0{,}44 \exp(-1{,}708.10^3/(273 + t_g))$

Exprimarea concentrațiilor de echilibru (Y_1,Y_4,Y_5) s-a făcut după cum urmează : prin prelucrarea datelor publicate [5,6] referitoare la echilibrul procesului la absorbția oxizilor de azot în soluții de acid azotic s-a obținut reprezentarea din figura 4, care este introdusă în programul de calcul cu ajutorul unor subrutine de citire. Se furnizează astfel Y_1^*. Dacă în lichid se află compuși, care leagă acidul azotic, atunci se poate considera Y_1^* =0.

Pentru Y_4^* s-a considerat valoarea zero ca urmare a faptului că în mediu acid SiF_4 solvit trece în H_2SiF_6 și H_2SiO_3 (compuși fără tensiune de vapori).

Pentru Y_5^* s-a folosit relația $Y_5^* = \frac{P_s}{p - p_s}$ unde presiunea de saturație a vaporilor de apă

deasupra soluțiilor formate ca urmare a absorbției s-a estimat ca fiind exprimată prin lg P_s= 0,77 + +0,0206.t_l

Cinetica transferului de masă [7,8] este utilizată pentru calculul coeficienților de transfer de masă. Astfel, ținând cont de cele arătate, rezultă că valorile coeficienților totali de transfer vor fi exprimate sub forma:

$$K_y \frac{1}{1/k_y + m/k_y};\ K_{ySi} = k_{ySi};\ K_{yH2O} = k_{yH2O}$$ unde panta $m = \left(dY_1^* / dX_1\right)$

se obține din figura 4 pentru valorile lui X_1 rezultate din calculul incremental de integrare a ecuațiilor modelului.

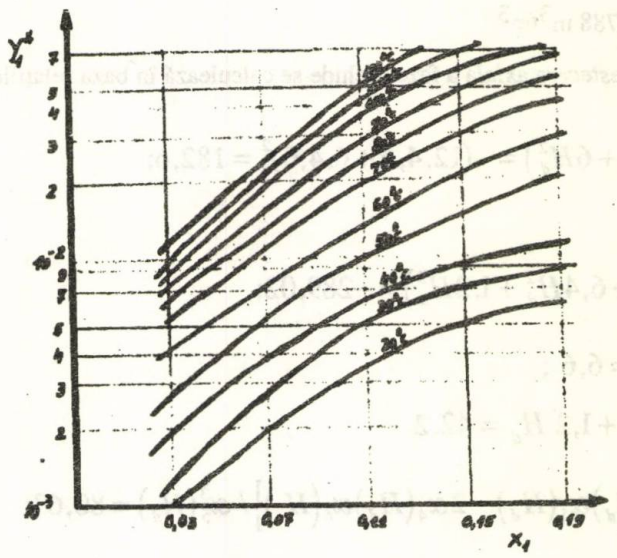


Fig.4. Dependența raportului molar Y_1^* de X_1 și temperatura fazei lichide

Pentru obținerea valorilor coeficienților parțiali de transfer de masă se stabilesc coeficienții de difuziune în faza gazoasă

$$(D_{1\text{-am}} = 1,37.10^{-5}\ m^2/s;\ D_{si\text{-am}} = 0,7.10^{-5}\ m^2/s;\ D_{H_2O-am} = 2,41.10^{-5}\ m^2/s)$$

respectiv pentru faza lichidă (D_{1l} = 2,6 10^{-9} m^2/s) și se calculează valorile criteriilor Re_g , S_{c1g}, S_{c2g}, S_{c3g},S_{c1l} pentru care se obțin rezultatele:

$$Re_g = \frac{w_g H_d \rho_g}{\varepsilon_g \eta_g} = 1,4671\ 10^5;\ Sc_{1g} = \frac{\eta_g}{\rho_g D_{1-am}} = 1,04;\ Sc_{2g} = \frac{\eta_g}{\rho_g D_{si-am}} = 2,05$$

$$S_{c3g} = \frac{\eta_g}{\rho_g D_{H2O} - am} = 0,595;\ Re_l = \frac{w_l H_d \rho_l}{\eta_l \varepsilon_l} = 1,28\ 10^4;\ Sc_{1l} = \frac{\eta_l}{\rho_l D_{1l}} = 301$$

Ținând cont de relațiile criteriale dezvoltate în [7] se obțin pentru numerele Sherwood valorile:

$$Sh_{1g} = 3,75\left(1,11 - 0,11\frac{H_d}{H_o}\right)\left(\frac{H_d}{H_0}\right)^{1,5} Re_g^{0,5}\, Sc_{1g}^{0,5} = 1,77.10^3;$$

$$Sh_{2g} = 3,75\left(1,11 - 0,11\frac{H_d}{H_o}\right)\left(\frac{H_d}{H_0}\right)^{1,5} Re_g^{0,5}\, Sc_{2g}^{0,5} = 2,5.10^3;$$

$$Sh_{3g} = 3,75\left(1,11 - 0,11\frac{H_d}{H_o}\right)\left(\frac{H_d}{H_0}\right)^{1,5} Re_g^{0,5}\, Sc_{3g}^{0,5} = 1,35.10^3;$$

$$Sh_{1l} = \left(9,2 + 13,2\frac{H_d}{H_o}\right) Re^{0,5}\, Sc_{1l} = (9,2 + 13,2.1,15).\left(1,28.10^4\right)^{0,5} (301,6)^{0,5} = 4,8.10^4$$

din care se obțin coeficienții parțiali de transfer de masă (considerați la temperatura medie de absorbție (313°K) după cum urmează :

$$k_y = \frac{D_{1-am} Sh_{1g} 3600.273}{H_d \ 22,4.313} = 7,39 \frac{kmoli\ NO_2}{m^2 h(\Delta y_1)};$$

$$k_{ysi} = \frac{D_{si-am} Sh_{2g} 3600 \cdot 273}{H_d \ 22,4 \cdot 313} = 5,33 \frac{kmoli\ SiF_4}{m^2 h(\Delta y_4)};$$

$$k_{yH_2O} = \frac{D_{H_2O-am} Sh_{3g} 3600.273}{H_d \ 22,4.313} = 9,9 \frac{kmoli\ H_2O}{m^2 h(\Delta y_5)};$$

$$k_x = \frac{D_{1l} Sh_{1l} \rho_l}{H_d \ M_1} = 50,82 \frac{kmoli\ NO_2}{m^2 h(\Delta x_1)};$$

Determinarea coeficientului de transfer termic interfazic implică în prima faza calculul numerelor Pr_g și Pr_l și apoi utilizarea unor relații criteriale pentru Nu_g și Nu_l similare celor folosite în determinarea coeficienților parțiali de transfer de masă.

Se obține astfel $\alpha_g = 71,6$ w/m^{2}grd, $\alpha_l = 7608$ w/m^{2}grd din care rezultă $K_{if} = 70,9$ w/m^{2}grd.

Suprafața de transfer interfazic se obține pe baza cunoașterii fracțiilor de lichid și gaz din stratul mobil, utilizând relația stabilită în [7] care conduce la :

$$\sigma_{gl} = 6\left[\frac{1-\varepsilon_g-0,6\varepsilon_l}{d_p\left(1+\varepsilon_l/\left(1-\varepsilon_g\right)\right)^{1/3}} + 0,6\varepsilon_l \frac{\rho_g w_g^2}{2\varepsilon_g^2}\left(0,033\rho_l + \frac{0,435}{\sigma_l}\right)\right] = 86 \text{ m}^2/m^3$$

Inlocuind toate valorile calculate în ecuațiile modelului matematic acesta devine:

$$\frac{dY_1}{dz} = 0,48\frac{K_y}{1-Y_1}\left(Y_1 - Y_1^*\right) - 1,16.10^{-4}\frac{Y_2^2 Y_3}{1-Y_1}\exp\left[-1,708,10^3/\left(273+t_g\right)\right] \quad (33)$$

$$\frac{dY_2}{dz} = \frac{1,16\ 10^{-4}}{1-y_2}\exp\left[-1,73\ 10^3/\left(273+t_g\right)\right].Y_2^2 Y_3 \quad (34)$$

$$\frac{dY_3}{dz} = \frac{0,58\ 10^{-4}}{1-y_3}\exp\left[-1,73\ 10^3/\left(273+t_g\right)\right].Y_2^2 Y_3 \quad (35)$$

$$\frac{dY_4}{dz} = 1,1\frac{Y_4 - Y_4^*}{1-Y_4} \quad (36)$$

$$\frac{dY_5}{dz} = 2,04\frac{Y_5 - Y_5^*}{1-Y_5} \quad (37)$$

$$\frac{d^2X_1}{dz^2} + 0,086\frac{dX_1}{dz_5} = 0,82\frac{K_y}{1-Y_1}\left(y - y_1^*\right) \quad (38)$$

$$\frac{d^2X_2}{dz^2} + 0{,}086\frac{dX_2}{dz} = 2{,}8\frac{Y_4 - Y_4^*}{1 - y_4} \tag{39}$$

$$\frac{dt_g}{dz} = 0{,}11\exp\left[-1{,}73\ 10^3 / \left(273 + t_g\right)\right].Y_2^2 Y_3 - 1{,}12\left(t_g - t_l\right) \tag{40}$$

$$\frac{d^2t_l}{dz} + 0{,}2\frac{dt_l}{dz} = 60{,}9\ \mathrm{Ky}\left(\mathrm{Y}_1 - Y_1^*\right) + 334\left(Y_4 - Y_4^*\right) + 514\left(Y_5 - Y_5^*\right) + 0{,}058\left(t_g - t_l\right) \tag{41}$$

$$\mathrm{K_y} = 1/(0{,}1355 + 0{,}02\ \mathrm{m}) \tag{42}$$

$$m = \frac{dY_1^*}{dX_1};\quad \mathrm{Y}_1^* = f\left(X_1\right) \tag{43}$$

Rezolvarea numerică a sistemului de ecuații diferențiale de mai sus, cu condițiile inițiale, ce rezultă din tabelul 1 și completate $t_{lN} = 95^oC$, a dus la rezultatele prezentate în figura 5.

Din această figură rezultă că procesele discutate decurg cu maxim de intensitate în primele straturi de umplutură, pentru ca în celelalte acestea să evolueze mai lent.

Este de asemenea important de remarcat faptul că oxidarea NO la NO_2 în umplutura mobilă este redusă și în consecință gazele, ce părăsesc coloana, conțin mult NO. Creșterea numărului de straturi nu are efecte semnificative asupra reținerii acestuia.

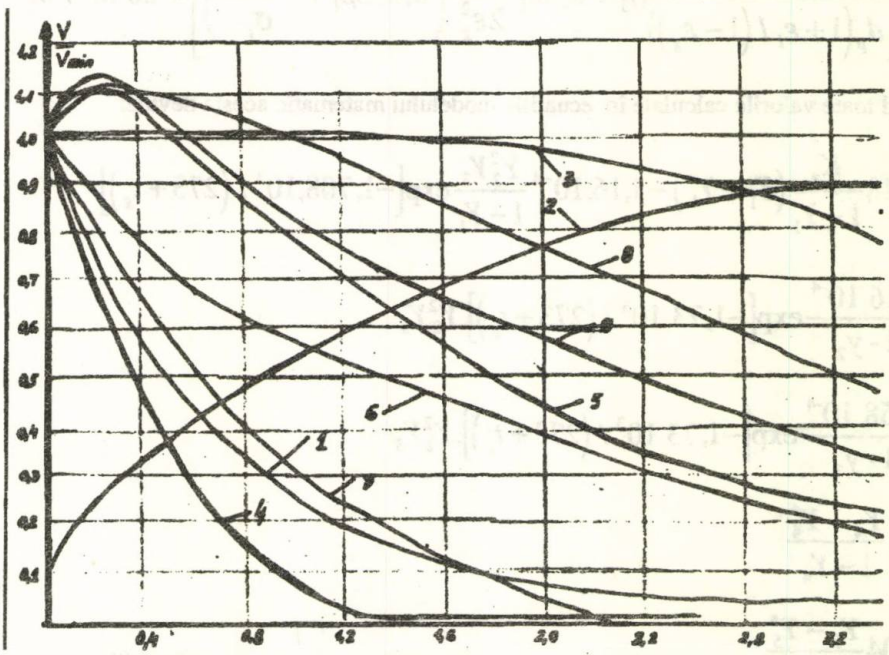


Fig.5. Variația concentrațiilor adimensionale ale procesului în lungul coloanei cu straturi din umplutura mobilă

$1 - \frac{Y_1}{Y_{1N+1}}$; $2 - \frac{Y_2}{Y_{2,1}}$; $3 - \frac{Y_3}{Y_{3,N+1}}$; $4 - \frac{Y_4}{Y_{4,N+1}}$; $5 - \frac{Y_5}{Y_{5,N+1}}$; $6 - \frac{X_1}{X_{1,N}}$; $7 - \frac{X_2}{X_{2,N}}$;

$8 - \frac{t_g}{t_{gN+1}}$; $9 - \frac{t_l}{t_{l,N}}$

Trebuie precizat că unele cercetări [9] referitoare la absorbția NO_2 în apă consideră că o parte din NO rezultat se reoxidează în faza lichidă.

Acest proces decurge probabil cu viteza mai mare decât cea corepunzătoare desfășurării sale în fază gazoasă.

In consecință modificarea modelului prezentat pentru a acoperi și această cerință este o necesitate.

Din păcate lipsa datelor cinetice, caracterizând desfășurarea reacției de oxidare în fază lichidă, nu au permis o astfel de abordare.

Cele prezentate în figura 5 mai reliefează și excelenta comportare a stratului din umplutură mobilă ca recuperator al căldurii generate sau existente în faza gazoasă.

Concluzii

Lucrarea pune în evidență, pe un exemplu practic, faptul că modelul privind dimensionarea tehnologică a coloanei cu umplutură mobilă poate fi descris complet în ce privește mărimile fizice și hidrodinamice specifice stratului mobil.

Notații

Gin_1.....Gin_4	- debit de gaz inert față de comportamentul 1...4, k mol/s
Y_1....Y_5	- raportul molar al componentului 1-4,kmoli comp./k moli inert;
r_f	- viteza reacției de oxidare a NO, k moli / m^3;
ε_g	- fracția de gaz din strat, m^3/m^3 ;
S	- secțiunea de curgere a coloanei,m^2;
K_y	- coeficient total de transfer de masă,kmoli /NO_2/.m^2s(ΔY_1);
τ_{gl}	- suprafața specifică de transfer interfazic, m^3/m^3;
Y_1^* ....Y_5^*	- rapoartele molare la echilibru, kmoli comp/ k moli inert;
K_y Si	- coeficient total de transfer la absorbția SiF_4,kmoli/m^2s(ΔY_4)
K_{yH2O}	- coeficient total de transfer interfazic al apei, kmoli/m^2s(ΔY_5)
X_1,X_2	- raportul molar al NO_2 respectiv SiF_4, k moli comp./k moli inert ;
ε_l	- fracția de lichid din strat, m^3/m^3;
L	- debit de absorbant lipsit de gaz solvit, k moli/s
ρ_l	- densitatea medie a lichidului, kg/m^3;
M_l	- masa moleculară medie a lichidului, kg/k mol;
D_l	- coeficient de amestecare axială, m^2/s;
G_i	- debitul speciei de gaz, kmoli/s;
$c_{p\,i}$	- căldură specifică a speciei i de gaz, J/k mol.grd;
t_g	- temperatura locală a gazului,°C;
c_l	- căldura specifică a lichidului, J/kg grd;
L_t	- debit total de lichid , m3/s
ΔHr_1,ΔHr_2	- entalpie de reacție , J/mol.

Bibliografie

1. FLOREA,O., și DOBRE, T., Rev.Chim.,(București),**35**,nr.9,1984,p.804
2. FLOREA,O., și DOBRE, T., Rev.Chim.,(București),**35**,nr.9,1984,p.867
3. FLOREA,O., și DOBRE, T., Rev.Chim.,(București),**36**,nr.9,1985,p.1021
4. DOBRE,T., Teză de doctorat,I.P.B., 1985
5. POZIN , M.F. și KOPILEV, A.V., Zh. Pricl.Him.,**36**,nr.1.1963, p.16
6. MUNTER,P.,și AEPLI,O.T., Ind.Eng.Chim.**41**,nr.7,1964,p.1504
7. DOBRE,T., Rev.Roum.Chem. în curs de apariție
8. DOBRE,T., și FLOAREA,O., Rev.Roum.Chem. în curs de apariție
9. ASTARITA,G., Mass transfer with chemical reaction, Elsevier, Amsterdam,1967

Intrat în redacție : 30 V 1991

ION ION
ALINA CATRINEL ION
LUMINIȚA BARBU

Metodă spectrofotometrică de determinare a cadmiului din roci fosfatice

C.Z.: 535.243

The cadmium content in the phosphate rock is spectrophotometrically determined with Cadion. The phosphate rock sample is treated with hydrochloric acid, brought to the humid salts state (almost dry) and the residue is dissolved in 2N hydrochloric acid. The cadmium determination in the solution thus got does not require a previous separation, the interfering ions being masked with an ascorbic acid - sodium and potassium tartrate - sodium fluoride and potassium cyanide solution. The cadmium is then unmasked with a formaline solution, its absorbance being measured at 480 nm.

Unul dintre cei mai cunoscuți reactivi utilizați pentru determinarea spectrofotometrică a cadmiului este ditizona [1-3].

In literatura de specialitate sunt menționați și alți reactivi pentru determinarea spectrofotometrică a cadmiului cum ar fi : di-β - naftiltiocarbazonă [4], acidul 4-hidroxi-3-nitrobenzenarsonic[5], sarea Reinecke și tiouree[6], *p*-nitrobenzendiazoaminobenzen-p-azobenzen (Cadion) [7],PAN[8],PAR[9] și arsenazo III[10].Dintre aceștia Cadionul, care a fost sintetizat de Dwyer[11], este un reactiv foarte sensibil pentru determinarea cadmiului.

Reactivul a fost utilizat la determinarea spectrofotometrică a cadmiului din probe cu compoziție complexă [12], dar o serie de ioni cum ar fi : Hg^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+},Co^{2+},Fe^{3+},Mg^{2+} și Ag^{+} interferă. Chavanne și colaboratorii[7] au utilizat Cadionul la determinarea cadmiului în prezența mai multor ioni metalici după o etapă de separare a acestora prin extracție cu ditizonă.

In această lucrare se prezintă o metodă spectrofotometrică de dozare a cadmiului din roci fosfatice bazată pe reacția cadmiului cu Cadionul folosind ca agent de solubilizare Triton X-100. Ionii interferenți sunt mascați împreună cu cadmiul, utilizând o soluție de acid ascorbic-tartrat de sodiu și potasiu - fluorură de sodiu - cianură de potasiu.

Cadmiul este apoi demascat cu soluție de formalină [12] și determinat direct din soluție apoasă fără o separare prealabilă.

Partea experimentală

Aparatură:

Spectrofotometru Specord M42(Carl Zeiss Jena);
Cuve cu grosimea de strat de 1 cm.

Reactivi

Soluție etalon de cadmiu(0,1 mg/ml). Soluția se prepară din $CdCl_2$ prin dizolvare în apă distilată. Dozarea cadmiului se face volumetric prin titrare cu EDTA la *p*H 10 (tampon hidroxid de amoniu- clorură de amoniu) în prezență de Eriocrom negru T, sau la *p*H 6 (tampon urotropină) în prezență de xilenol orange.

Soluție de cadmiu (0,001mg/ml). Se pipetează 5 ml soluție etalon de cadmiu(0,1mg/ml) într-un balon cotat

Chim. ION ION, ing. ALINA CATRINEL ION și chim. LUMINIȚA BARBU, Universitatea Politehnică București. Facultatea de Chimie Industrială

de 500 ml, se adaugă 1 ml acid clorhidric concentrat și se completează până la semn cu apă distilată.

Soluție stoc de Cadion (0,02%). Soluția s-a preparat prin dizolvare de Cadion în soluție alcoolică de hidroxid de potasiu 0,02 M.

Soluție de Cadion de lucru. Intr-un balon cotat de 50 ml se introduc 10 ml soluție de Cadion (0,02%), 1 ml. soluție de tartrat de sodiu și potasiu 20%. 12 ml de hidroxid de potasiu 4M, 20 ml. alcool etilic 90%, 1ml de soluție de Triton X-100(10%) și se completează la semn cu apă distilată.

Soluție de Triton X-100(10%);

Soluție de tartrat de sodiu și potasiu 20%;

Soluție de hidroxid de potasiu 4M;

Alcool etilic 90%;

Soluție de cianură de potasiu 1M;

Soluție de formalină (1:1). Soluția se obține prin diluarea unei soluții de formalină (36-38%) cu un volum egal de apă distilată;

Soluție de fluorură de potasiu 1M;

Acid ascorbic p.a.

Toți reactivii utilizați au fost de puritate analitică.

Mod de lucru

Dezagregarea probei de rocă fosfatică

Se cântărește la balanța analitică 1g probă, se trece cantitativ într-un pahar de 250 ml, se adaugă 10 ml de acid clorhidric concentrat și se aduce la săruri umede (aproape de sec) Reziduul se dizolvă în 20 ml acid clorhidric 2N și se fierbe. Se filtrează și se aduce la balon cotat de 50 ml.

Pregătirea soluției pentru înregistrarea spectrului

Intr-un balon cotat de 25 ml se introduce o cotă parte (ce nu conține mai mult de 8μg cadmiu) din soluția obținută în urma dezagregării probei de rocă fosfatică, peste care se adaugă circa 50 mg de acid ascorbic, 2 ml soluție de tartrat de sodiu și potasiu 20% , trei picături de soluție de hidroxid de potasiu (sau mai multe dacă soluția este prea acidă). 1 ml cianură de potasiu 1M, 1ml fluorură de potasiu 1M, 5 ml soluție de Cadion de lucru și apoi 1 ml de soluție de formalină (1:1). Se completează până la semn cu apă distilată, apoi se măsoară adsorbanța la $\lambda = 480$ nm pe o grosime de strat de 2 cm, față de o probă martor.

Rezultate și discuții

Spectre de absorbție

Din figura 1 se observă că spectrul de absorbție a complexului cadmiului cu Cadion prezintă absorbanță maximă la 485 nm, iar proba martor (ce conține toți reactivii mai puțin cadmiu) prezintă absorbanță maximă la $\lambda = 560$nm. In toate măsurătorile absorbanța s-a citit la $\lambda = 480$ nm fața de o probă martor.

Efectul concentrației reactivilor

Pentru studiul influenței cantității de Cadion asupra determinării cadmiului s-au efectuat determinări ale absorbanței pentru soluții ce conțin 4μg Cd/25 ml și 0,5-1,5 ml soluție de Cadion (0,02%) . Valoarea absorbanței acestor soluții măsurată la 480 nm este constantă. Pentru determinările ulterioare s-a lucrat cu 1ml soluție Cadion (0,02%) (respectiv cu 5 ml soluție de Cadion de lucru). Concentrația optimă de Triton X-100 este 0,02 - 0,08 %. In determinările ulterioare s-a lucrat cu concentrații de Triton de 0,04 % (corespunzătoare cantității de Triton conținută în 5 ml soluție de Cadion de lucru). Ceilalți reactivi utilizați în cantitățile indicate în procedura de lucru nu influențează rezultatele determinării cadmiului.

Influența concentrației soluției de hidroxid de potasiu

Dacă concentrația soluției de hidroxid de potasiu este mai mică decât 0,05 M soluția probei de analizat este opalescentă. Din figura 2 rezultă că odată cu creșterea concentrației hidroxidului de potasiu absorbanța complexului cât și a reactivului scad, rămânând totuși constantă în domeniul 0,05-0,5M.

Condiții optime de reacție

Reacția de formare a complexului decurge instantaneu, iar absorbanța măsurată la $\lambda = 480$ nm rămâne constantă câteva ore.

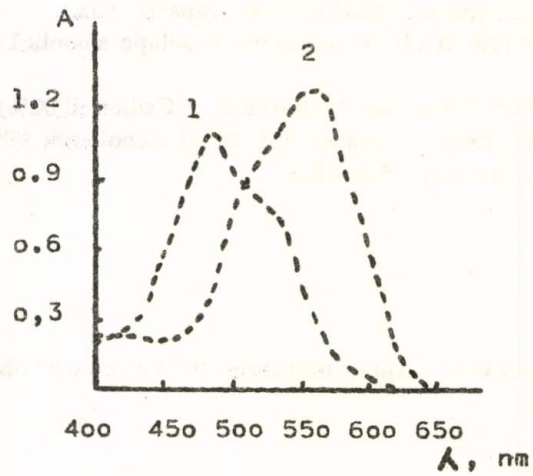


Fig.1. Spectre de absorbție:
1- spectrul complexului cadmiu-Cadion (4µg Cd/ 25 ml)
2- spectrul probei martor . Spectrele au fost înregistrate față de apă distilată folosind cuve cu grosimea de strat de 2 cm

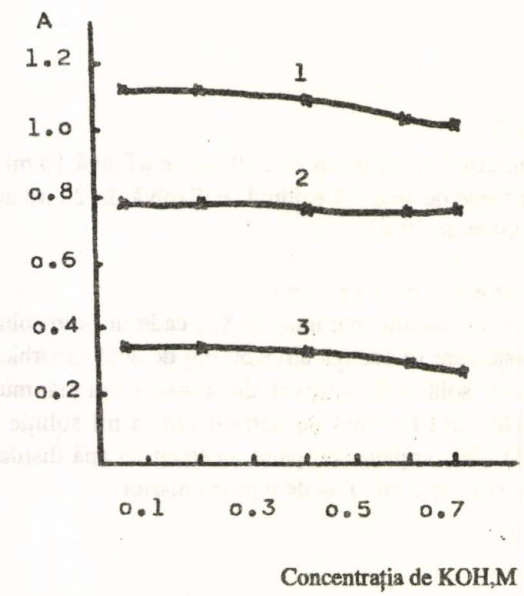


Fig.2. Influența concentrației soluției de hidroxid de potasiu :*1*- complexul cadmiu- Cadion (absorbanța măsurată față de apă distilată); *2*- proba martor față de apă; 3- complex cadmiu - Cadion (absorbanța măsurată față de proba martor).Măsurătorile s-au făcut în cuve cu grosimea de strat de 2 cm

Trasarea curbei de calibrare

Curba de calibrare s-a trasat conform procedurii uzuale. Legea Lambert-Beer se respectă pe domeniul 0-8µg Cd/25 ml la $\lambda = 480nm$. Coeficientul molar de absorbție este $1,20 . 10^5$ $1.mol^{-1}.cm^{-1}$.

Efectul ionilor interferenți

S-a studiat efectul diferiților ioni prezenți în proba de rocă asupra determinării a 4µg de cadmiu prin procedura descrisă anterior. Rezultatele obținute sunt trecute în tabelul 1. După cum se observă din tabelul 1 o serie de ioni cum ar fi: Cd^{2+},Al^{3+} , Co^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+},Mn^{2+},Ni^{2+},Pb^{2+},Ti^{4+},Zn^{2+},PO_4^{3-},SO_4^{2-} ,NO_3^{2},Cl^- nu interferă la determinarea spectrofotometrică a cadmiului cu Cadion.

Validarea metodei

Determinări paralele a 5µg de cadmiu prin metoda propusă au condus la o derivație standard de 0,028µg.

Rezultatele obținute la determinarea cadmiului din probe de roci fosfatice prin metoda descrisă sunt prezentate comparativ cu cele obținute prin spectrofotometrie de absorbție atomică în tabelul 2.

Tabelul 1

EFECTUL IONILOR INTERFERENȚI LA DETERMINAREA A 5 μg DE CADMIU

Ion,	μg	Cadmiu găsit, μg
Al^{3+}	800	4,99
Co^{2+}	20	5,03
Cr^{3+}	80	5,04
Cu^{2+}	70	5,06
Fe^{3+}	1000	5,10
Mn^{2+}	15	5,01
Ni^{2+}	15	4,99
Pb^{2+}	50	5,00
Ti^{4+}	45	5,01
Mg^{2+}	800	4,98
Zn^{2+}	40	4,98
PO_4^{3-}	10000	4,97
SO_4^{2-}	200	5,01
NO_3^-	900	4,99
Cl^-	1000	5,00

Tabelul 2

REZULTATELE OBȚINUTE LA DETERMINAREA CADMIULUI DIN PROBE DE ROCI FOSFATICE

Proba nr.	Cadmiu determinat prin AAS,ppm	Cadmiu determinat prin metoda propusă, ppm
1	3,0	3,10
2	29,0	29,20
3	54,0	53,87
4	17,0	17,12
5	45,0	44,90

Concluzii

Metoda propusă este mult mai sensibilă decât metoda extractiv -spectrofotometrică de determinare a cadmiului cu ditizonă , pentru care coeficientul molar de absorbție este 8,56 . 10^4 1 . mol^{-1} . cm^{-1} [14] . Metoda este reproductibilă, nu necesită o separare prealabilă și poate fi folosită pentru analize de serie.

Bibliografie

1. FISCHER,H, și LEOPOLDI,H., Mikrochim. Acta,**1**,1937,p.30
2. SALTZMAN,B.E., Anal. Chem.,**25**,1953,p.493
3. SANDELL,E.B., Colorimetric Determination of Trace of Metals, 3rd Ed., Interscience, New York, 1959, p.350
4. CHOLAC, J.și HUBBARD,D.M.,Ind.Eng.Chem. ,Anal.Ed.,**16**,1944,p.333
5. NIELSCH,W. și BOLTZ,G.,Chem.Z.,**79**,1955,p.364
6. MAHR,C., Angew.Chem.,**53**,1940,p.257
7. CHAVANNE,P. și GERONIMI, G., Anal. Chim. Acta, **19**,1958,p.377
8. MENS,N.,Fr.Z.Anal. Chem.,**303**,1980,p.374
9. KOLOMIETS,L.,Zh.Anal.Khim.,**35**,1980,p.633
10. MIKHAILOVA,V.,Anal.Chim.Acta,**68**,1974,p.73
11. DWYER,F.P.,Australian Chem. Inst. J.Proc., **4**,1937,p.26
12. CHUNG - GIN,H.,CHAO - SHENG,H. și JI - HONG ,J. , Talanta, **27**,1980,p.676

Intrat în redacție : 8 VIII 1991

Brevete

PREPARAT MEDICAMENTOS CU ACȚIUNE ANALGEZO-ANTIINFLAMATOARE ȘI DESCONGESTIONANTĂ

Brevet RO nr. 102 954

Int. $Cl.^5$: A 61 K 9/20

Invenția prezintă un preparat medicamentos cu acțiune analgezo-antiinflamatoare și descongestionantă.

Preparatul reprezintă o asociere medicamentoasă sinergică, potențată, realizând efecte net superioare componentelor în administrare separată, atât ca intensitate, cât și ca durată de acțiune.

Preparatul, obținut conform invenției, conține acid acetilsalicilic, paraaminofenol, 1-fenil-1-(2-piridil)-3-dimetilaminopropan, paraaminosalicilat(feniramin) și cafeină, condiționate sub formă de comprimate, prin procedee cunoscute.

Preparatul realizat conform invenției, prezintă următorul avantaj: lărgește gama produselor medicamentoase cu acțiune sinergică net superioară în raport cu părțile componente în administrare separată.

TEODORU ȘTEFAN

Tehnici polarografice utilizate în analiza de urme. Studiu comparativ

C.Z.:545.33

A comparative study on the sensitivity and resolution power of two most often used polarographic techniques, i.e. impulse differential polarography and the stripping and impulse differential voltametry, is done. Specific reference is made to trace-analyses of the sewer water and deionized water.

Bazele teoretice și experimentale ale tehnicilor polarografice au fost puse la începutul acestui secol de către Heyrovsky [1,2] polarografia constituind o metodă grafică de analiză calitativă și cantitativă a speciilor electroactive din soluții.

Inițial polarografia s-a utilizat exclusiv în scopuri analitice. In prezent sfera de aplicabilitate a metodei s-a lărgit foarte mult, atât în ceea ce privește domeniile de utilizare, cât și limita de sensibilitate și puterea de rezoluție ale metodei [3-5].

Un salt calitativ remarcabil, privind dezvoltarea tehnicilor polarografice de analiză, a fost realizat prin perfecționarea aparaturii experimentale atât în ceea ce privește concepția , cât mai ales prin introducerea tehnicii de calcul, care oferă posibilități deosebite de stocare și prelucrare a rezultatelor experimentale [6-8]. In aceste condiții se menționează că în prezent se cunosc peste douăzeci de tehnici polarografice de analiză, care prin performanțele, ce le caracterizează depășesc cu mult pe cele ale polarografiei clasice [9-12].

Prezenta lucrare și-a propus realizarea unui studiu comparativ, ce vizează performanțele a două dintre cele mai sensibile tehnici polarografice de analiză - polarografia diferențială cu impulsuri (differential pulse polarography- DPP) și voltametria diferențială stripping cu impulsuri (differential pulse anodic stripping voltametry - DPASV).

Pentru o mai bună evidențiere a aspectelor, ce caracterizează cele două metode, s-au făcut determinări de urme (Zn, Cd, Pb, Cu) din apa deionizată utilizată în energetica nucleară și din apa de canal.

Mod de lucru

Deteminările experimentale au fost realizate pe un sistem electrochimic de analiză tip EG& G Princeton Applied Research, având următoarele elemente componente : potențiostat / galvanostat model 273; celula de polarografie model 303A; computer IBM PS/2; plotter digital model RE0093 ; software pentru analize electrochimice model 270 .

Având în vedere scopul propus de această lucrare, determinările exeprimentale au fost conduse astfel încât să permită evidențierea comparativă a limitei de sensibilitate și puterii de rezoluție caracteristice celor două tehnici de analiză menționate anterior. In acest sens o primă etapă a lucrării a constituit-o trasarea curbelor de etalonare pentru cele patru specii ionice analizate (Zn, Cd, Pb, Cu) prin cele două metode de analiză ; au fost utilizate soluții etalon Merck ale speciilor ionice menționate anterior, , iar ca electrolit suport s-a utilizat o soluție de citrat de amoniu 0,2 M (pH=3) [13,14]. Pentru eliminarea efectelor negative provocate de prezența oxigenului dizolvat [15] înainte de începerea determinărilor experimentale în celula de polarografie s-a barbotat argon.

Ing. TEODORU ȘTEFAN, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială

Rezultate și discuții

Undele polarografice obținute prin DPP și DPASV la analiza unor soluții etalon, ce conțin ioni de plumb, sunt prezentate în figura 1 și 2, rezultate asemănătoare utilizate la trasarea curbelor de etalonare fiind obținute și pentru celelalte specii ionice analizate;

principiul realizării determinărilor cantitative cu ajutorul curbelor de etalonare este prezentat în figura 3

Cea de-a doua parte a lucrării a constat în realizarea unor determinări experimentale, care să evidențieze comparativ sensibilitatea și puterea de rezoluție ale celor două tehnici polarografice luate în discuție. In acest sens, ținând cont de valorile potențialelor de semiundă ale celor patru specii ionice analizate (tabelul 1) [15] s-a încercat determinarea simultană a acestora ,

undele polarografice obținute prin DPP și DPASV la analiza unor soluții etalon, ce conțin toate cele patru specii ionice vizate fiind prezentate în figura 4 și 5.

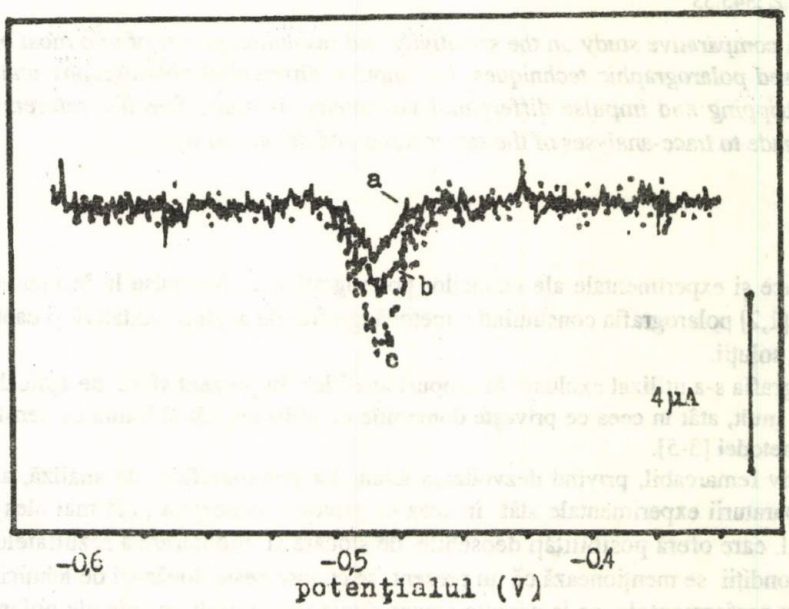


Fig.1. Polarogramă obținută prin DPP la analiza unor soluții etalon : *a)* 10 ppb Pb^{2+} ; *b)* 50 ppb Pb^{2+}; *c)* 100 ppb Pb^{2+}

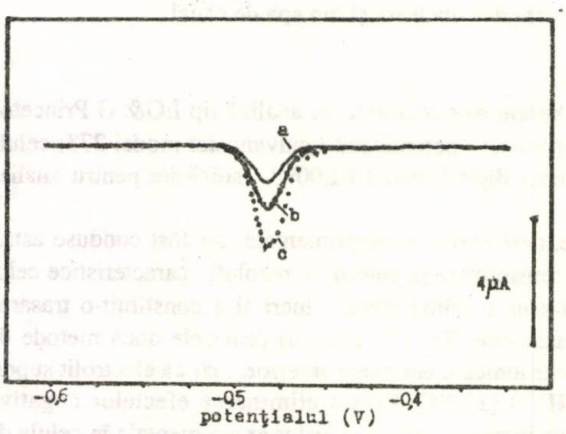


Fig.2. Polarogramă obținută prin DPASV la analiza unor soluții etalon: *a)* 10 ppb Pb^{2+}; *b)* 50 ppb Pb^{2+}; *c)* 100 ppb Pb^{2+}

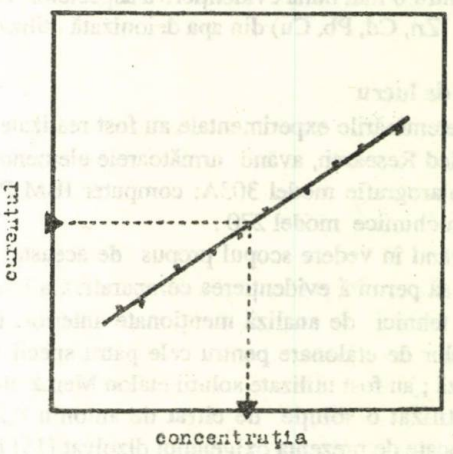


Fig.3. Alura de principiu a unei curbe de etalonare și modul său de utilizare

Tabelul 1

VALORILE POTENȚIALELOR DE PIC RAPORTATE LA ELECTRODUL SATURAT DE CALOMEL

Specia ionică	Zinc	Cadmiu	Plumb	Cupru
Potențialul de pic, V	-1,05	-0,63	-0,84	-0,06

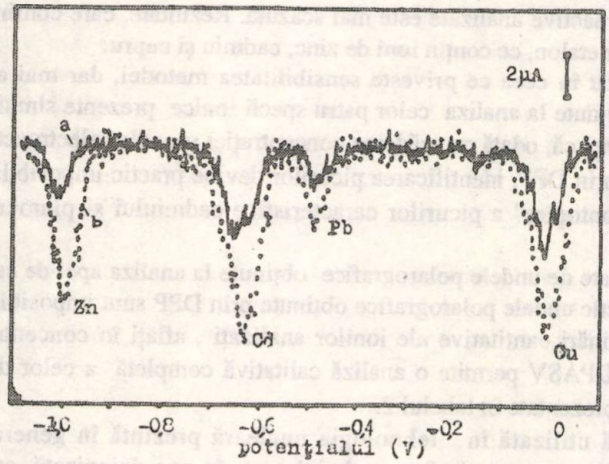


Fig.4. Polarogramă obținută prin DPP la analiza unor soluții etalon ce conțin în aceeași concentrație ioni de zinc, cadmiu, plumb și cupru ; *a*) 10 ppb; *b*) 100 ppb

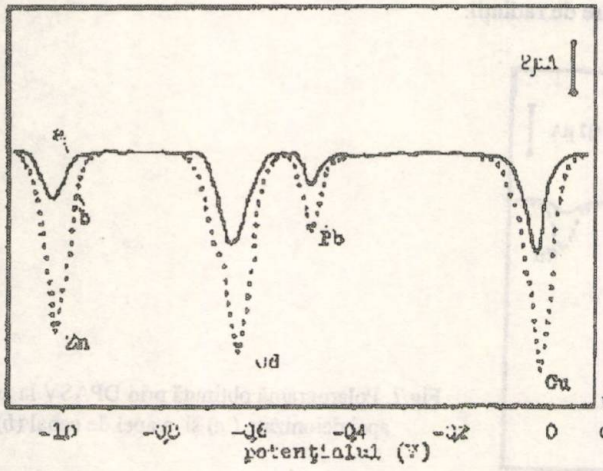


Fig.5. Polarogramă obținută prin DPASV la analiza unor soluții etalon ce conțin în aceeași concentrație ioni de zinc, cadmiu, plumb și cupru ; *a*) 10 ppb; *b*) 100 ppb

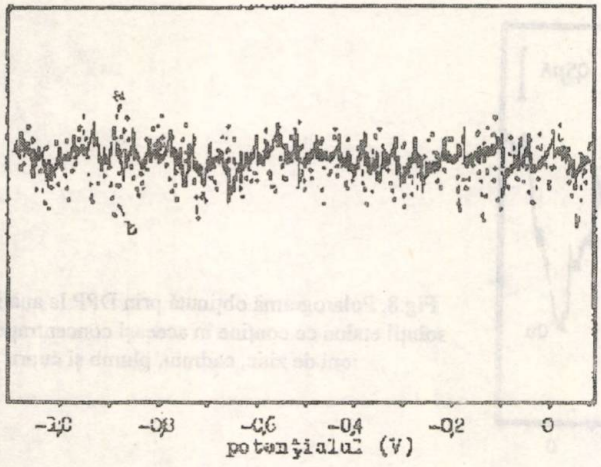


Fig.6. Polarogramă obținută prin DPP la analiza apei deionizate (*a*) și a apei de canal (*b*)

Un alt set de determinări experimentale a urmărit evidențierea posibilităților de determinare simultană a celor patru specii ionice analizate din apa de canal și apa deionizată; undele polarografice obținute prin DPP și DPASV la analiza celor două sisteme sunt prezentate în figurile 6 și 7

Revenind la scopul acestui studiu experimental, din curbele curent - potențial obținute la analiza acelorași soluții etalon, ce conțin ioni de plumb în concentrații cunoscute (fig. 1,2), se constată că , din punct de vedere al selectivității, DPASV este superioară DPP prin faptul că picurile caracteristice speciei electroactive analizate sunt foarte bine conturate și ușor de identificat. In cazul undelor polarografice obținute prin DPP poziția picurilor este "umbrită" de curenții reziduali , al căror efect negativ este cu atât mai pronunțat , cu cât concentrația speciei electroactive analizate este mai scăzută. Rezultate, care confirmă aceste aspecte, s-au obținut și la analiza soluțiilor etalon, ce conțin ioni de zinc, cadmiu și cupru.

Superioritatea DPASV este evidențiată atât în ceea ce privește sensibilitatea metodei, dar mai ales puterea de rezoluție, de undele polarografice obținute la analiza celor patru specii ionice prezente simultan în soluțiile etalon (fig 4,5). Se constată cu ușurință că, odată cu scăderea concentrației speciilor electroactive analizate pe curbele curent - potențial obținute prin DPP, identificarea picurilor devine practic imposibilă la concentrații sub 10 ppb, având loc chiar o "contopire" a picurilor caracteristice cadmiului și plumbului (fig.8)

Aspectele prezentate sunt și mai clar evidențiate de undele polarografice obținute la analiza apei de canal și a apei deionizate (fig 6,7). Se constată că practic undele polarografice obținute prin DPP sunt imposibil de interpretat și nu permit realizarea unor determinări cantitative ale ionilor analizați , aflați în concentrații foarte scăzute. In opoziție cu această situație DPASV permite o analiză calitativă completă a celor două sisteme, rezultatele obținute în acest sens fiind prezentate în tabelul 2.

Așa cum se poate constata apa dionizată utilizată în tehnologia nucleară prezintă în general o concentrație mult mai mică în elementele analizate; excepție face cadmiul care, în apa deionizată, are o concentrație mai mare, aspect legat de faptul că în circuitul său în reactor apa deionizată vine în contact direct cu barele de cadmiu utilizate ca moderatoare de radiații.

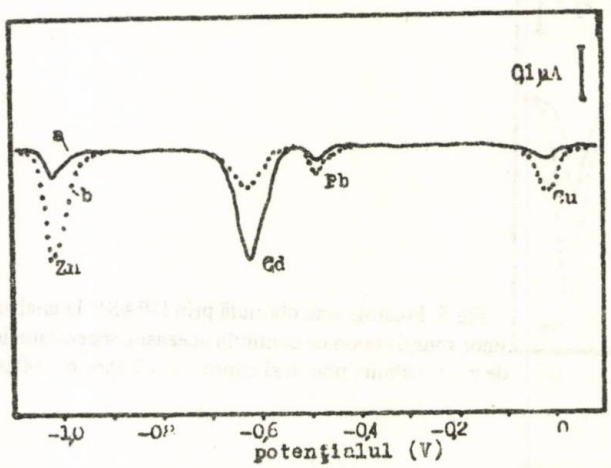


Fig.7. Polarogramă obținută prin DPASV la analiza apei deionizate (*a*) și a apei de canal (*b*)

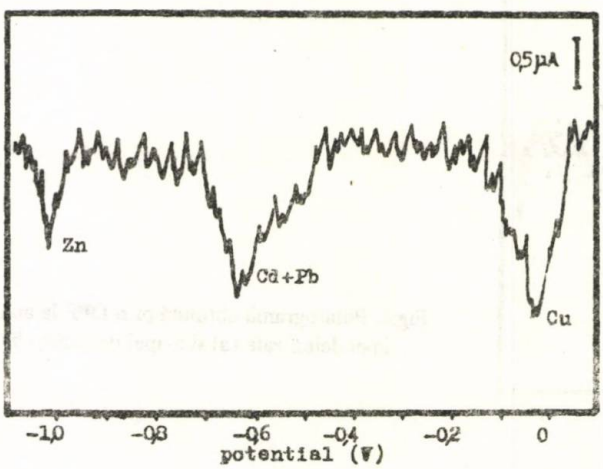


Fig.8. Polarogramă obținută prin DPP la analiza unei soluții etalon ce conține în aceeași concentrație (1 ppb) ioni de zinc, cadmiu, plumb și cupru

Tabelul 2

CURENȚII DE PIC ȘI CONCENTRAȚIILE SPECIILOR IONICE ANALIZATE PRIN DPSAV

	Zinc		Cadmiu		Plumb		Cupru	
	curent, μA	concentrație, ppb	curent, μA	concentrație, ppb	curent, μA	concentrație, ppb	curent, μA	concentrație, ppb
Apa de canal	0,91	0,57	0,003	0,34	0,062	0,38	0,59	1,74
Apa deionizată	0,037	0,023	0,04	0,45	0,054	0,33	0,55	1,63

Concluzii

Studiul comparativ realizat evidențiază în mod clar că DPASV este superioară DPP atât în ceea ce privește sensibilitatea , cât și puterea de rezoluție , aspecte care la analize de mare finețe (sub 10 ppb) fac practic imposibile mai ales determinările cantitative prin DPP.

Bibliografie

1. HEYROVSCY , J., J.Chem., Listy,16,1922,p.256
2. HEYROVSCY, J., Philos. Mag.J.Sci.,nr. 45,1932,p.303
3. DELAHAY,P.,J.Am.Chem Soc.,73,1951,p.532
4. ZUMAN, P.,Chem.Eng.News.,46,1968,p.94
5. FISHER,D.J.,Anal.Chem.,41,1969,p.772
6. JAGNER,D. și AREN,K., Anal.Chim. Acta, 100,1978,p.375
7. DESSY,R.E.,Science, 192,1976,p.511
8. BOS,M.,Anal.Chim.Acta, 81,1976,p.21
9. KALVODA,R.,Anal.Chim.Acta, 50, 1970,p.93
10. BOND,A.M.,Anal.Chem.,44,1972,p.315
11. BLUTSTEIN, H. și BOND,A.M.,Anal.Chem.,46,1974,p.153
12. BURGE,D.E, J.Chem.Educ., 47,1970,p.81
13. GARDINER,J. și STIFF, J.M.,Water Research, 9,1975,p.1
14. CHAU,Y.K. și CHAU,LUM-SHUE, Water Research ,8,1974,p.517
15. SIEGERMAN,H. ș.a., Am. Lab, 4, 1972,p 59

Intrat în redacție 22 VII 1991

VICTORIA COJOCARU
VIRGINIA DĂSCĂLESCU
MIHAI V. POPA
SILVIU JIPA
RADU SETNESCU
TANȚA SETNESCU

Influența iradierii asupra coroziunii unor oțeluri inoxidabile

C.Z.:620.193.2

This paper presents a study concerning the influence a γ Co^{60}-source irradiation has upon the austenitic stainless steels corrosion in HCl medium. The effect of the irradiation on both the corrosive medium and the steel/corrosive medium system was followed up.

Cercetarea influenței iradierii asupra comportării la coroziune a oțelurilor inoxidabile s-a făcut în apă cu sau fără conținut de clor, fie la temperatura camerei, fie la temperaturi și presiuni ridicate. Principala întrebare, ce se pune în cazul iradierii sistemului oțel inoxidabil/apă (mediu apos), este dacă iradierea influențează viteza de coroziune a materialului metalic prin efectul acesteia asupra mediului corosiv sau asupra fazei solide (filmul de oxid superficial sau substratul metalic).

Conținutul de oxigen din apă este factorul principal în formarea unui strat de oxid de fier, care influențează comportarea ulterioară la coroziune a unui oțel în apă, atât în prezența, cât și în absența iradierii. Au fost propuse mai multe mecanisme pentru efectul iradierii asupra formării oxidului superficial pe un oțel inoxidabil în apă aerată.

Astfel se consideră [1] că inițial pe suprafața metalică are loc formarea de γ-FeOOH coloidal, ce se transformă ulterior în magnetită (Fe_3O_4) la temperatura camerei sau în hematită (γ Fe_2O_3) la temperaturi ridicate. Ambele tipuri de oxizi sunt filme protectoare, aderente și bune conductoare electronice. Formarea inițială de γ FeOOH coloidal pe suprafața oțelului nu este uniformă, aceasta putând duce la inițierea de pituri superficiale.

Se consideră [2] că transformarea γ FeOOH în Fe_3O_4 are loc în prezența radicalilor liberi (H, OH) formați datorită iradierii, în urma radiolizei apei, conform reacțiilor:

$$Fe + H_2O \longrightarrow FeOOH \cdot H_2O \quad (1)$$

$$FeOOH \cdot H_2O \longrightarrow FeOOH + H_2 + Fe_3O_4 \quad (2)$$

$$H_2O \xleftrightarrow{\text{iradiere}} H + OH \quad (3)$$

$$FeOOH + H + OH \longrightarrow Fe_3O_4 \quad (4)$$

Alți autori [1] susțin că ionii de Fe^{2+}, ce apar în sistemul oțel/apă, reacționează atât cu produșii de radioliză (H,OH), cât și cu cei de disociere a apei (H^+, OH^-), conducând la formarea precipitatelor coloidale de γ FeOOH.

Analizele de raze X au arătat că [3] stratul de oxid format pe oțel este de două ori mai gros în condiții de iradiere decât în lipsa acesteia și că la temperaturi ridicate acest strat este format din hematită + magnetită +

Chim. VICTORIA COJOCARU, ing. VIRGINIA DĂSCĂLESCU, dr.chim. MIHAI V. POPA, Academia Română - București. Institutul de Chimie Fizică
Dr.chim. SILVIU JIPA, chim. RADU SETNESCU, chim. TANȚA SETNESCU, Institutul de Cercetări și Proiectări Electrotehnice, București

substanțe amorfe.

Se consideră că [4] formarea magnetitei în sistemul oțel/apă (soluții apoase) are loc și în urma reacțiilor anodice:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$
$$Fe + 2OH^- \longrightarrow FeO + H_2 + 2e \quad (5)$$
$$Fe + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2e^-$$

$$3Fe + 4OH^- \longrightarrow Fe_3O_4 + 2H_2 + 2e^-$$
$$3FeO + H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + H_2 \quad (6)$$
$$3Fe(OH)_2 \longrightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O + H_2O$$

Importanța iradierii nu a fost încă clar stabilită, constatându-se însă că [5] viteza de coroziune a unui oțel inoxidabil în apă este intensificată în experimentele de coroziune post iradiere, viteză de coroziune ce se situează între viteza de coroziune sub iradiere și cea în absența iradierii. Creșterea vitezei de coroziune în timpul iradierii poate fi cauzată atât de efectul iradierii asupra oxidului format superficial, cât și de prezența de specii active chimic cu viață scurtă (O_3, H_2O_2), ce se formează în timpul iradierii.

Partea experimentală

S-a studiat efectul iradierii asupra coroziunii unor oțeluri inoxidabile în soluții de acid clorhidric (HCl 1 % și 15 %) la temperatura camerei.

Compoziția chimică a oțelurilor inoxidabile austenitice studiate este dată în tabelul 1

Determinările s-au efectuat atât prin metoda gravimetrică, cât și prin cea potențiostatică. Înaintea fiecărei determinări probele metalice au fost prelucrate mecanic prin șlefuire pe hârtie metalografică până la granulația 800, degresate apoi în benzen la fierbere timp de 5 min și spălate cu acetonă.

Deteminările potențiostatice s-au efectuat cu ajutorul unui potențiostat Tacussel, variația treptelor de potențial fiind de 20 mV/min, folosindu-se ca electrod auxiliar platina și ca electrod de referință electrodul saturat de calomel. Montajul electric pentru determinările potențiostatice este prezentat în figura 1.

Iradierea s-a făcut cu o sursă de γ Co^{60} cu telecomandă.

Distanța între sursă și probă a fost de 15 cm, folosindu-se o doză debit (D_{deb}) de 0.6 MRad/24 h. Probele au fost supuse iradierii pe perioade cuprinse între 72 și 672 h, doza integrală absorbită (D_{abs}) calculându-se pe baza relației:

$$D_{abs} = D_{deb} \times \text{timp de expunere}$$

Tabelul 1

TIPUL ȘI COMPOZIȚIA CHIMICĂ A OȚELURILOR TESTATE

Tipul oțelului	Compoziție								
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Ti
W1.4306	0,03	1,69	0,49	0,029	0,018	17,40	10	-	-
W1.4541	0,043	1,79	0,67	0,012	0,025	17,20	10,4	-	0,55
W1.4571	0,48	1,44	0,51	0,009	0,024	18,06	11,70	2,25	0,42

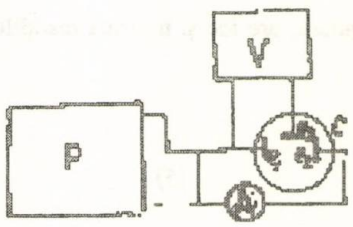


Fig.1 Montajul potențiostatic: e_1 - electrod de lucru ; e_2- electrod de platină; e_3- electrod saturat de calomel ; A- ampermetru; C- celula de lucru ; P-potențiostat ; V- voltmetru electronic

Dozimetria s-a efectuat folosind sistemul Fricke.

S-au făcut studii în trei tipuri de sisteme:

a) oțel/soluție HCl în condiții de neiradiere;

b) oțel neiradiat/soluție HCl iradiată;

c) oțel iradiat/soluție HCl iradiată.

Scopul acestor determinări a fost acela de a urmări influența iradierii asupra comportării la coroziune a oțelului studiat, în soluții de HCl, atât prin efectul asupra mediului, cât și/sau asupra fazei solide (oxidul format superficial sau substratul metalic).

Rezultate și discuții

Rezultatele testelor gravimetrice

Rezultatele cercetărilor efectuate în soluții de HCl 1 % și 15 % sunt prezentate în tabelele 2 și respectiv 3.

Din datele tabelului 2 se observă următoarele:

- vitezele de coroziune ale oțelurilor W14306 și W14571 în condiții de iradiere a sistemului metal/soluție nu se modifică comparativ cu vitezele de coroziune în lipsa iradierii. Indiferent de durata expunerii în prezența sau absența iradierii, suprafața metalului nu și-a schimbat aspectul.
- vitezele de coroziune ale oțelului W14541 sunt mai mari în prezența iradierii decât în absența acesteia, dar după 168 h de iradiere valorile vitezelor de coroziune rămân practic constante. Suprafața probelor, în condiții de iradiere, a căpătat un aspect mat, care s-a accentuat cu creșterea timpului de expunere.

Din datele tabelului 3 se constată următoarele:

- vitezele de coroziune ale oțelurilor W14306 și W14571 sunt mai mari în lipsa iradierii. În prezența iradierii vitezele de coroziune scad de aproximativ 10 ori pentru oțelul W14306, în timp ce pentru oțelul W14571 scad foarte puțin. Sub iradiere, vitezele de coroziune atât ale oțelului W14306, cât și ale oțelului W14571 nu sunt afectate de timpul de expunere. Aspectul probelor supuse coroziunii atât în absența cât și în prezența iradierii a fost de coroziune generală.

Tabelul 2

VITEZELE DE COROZIUNE $V(g/m^2h)$ ȘI INDICII DE PENETRAȚIE p(mm/an) PENTRU OȚELURILE INOXIDABILE TESTATE ÎN MEDIUL DE HCl *1 %*

Condiții	Tip oțel	Timp, h							
		72		168		240		336	
		V,g/m^{2}h	p,mm/an	V,g/m^{2}h	p,mm/an	V,g/m^2	p,mm/an	V,g/m^{2}h	p,mm/an
Condiții de neiradiere	W1.4306	0,0717	0,0769	0,0516	0,0573	0,0512	0,0568	0,0536	0,0595
	W1.4541	0,0385	0,0427	0,0393	0,0436	0,0336	0,0373	0,0456	0,0506
	W1.4571	0,0038	0,0042	0,0038	0,0042	0,0010	0,0011	0,0005	0,0005
Condiții de iradiere	W1.4306	0,0788	0,0875	0,0670	0,0744	0,0685	0,0761	0,0910	0,1011
	W1.4541	0,0690	0,0766	0,1034	0,1148	0,1128	0,1253	0,1193	0,1325
	W1.4571	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabelul 3

VITEZELE DE COROZIUNE $V(g/m^2h)$ ŞI INDICII DE PENETRAŢIE p(mm/an) PENTRU OŢELURILE INOXIDABILE TESTATE ÎN MEDIUL DE HCl 15%

Condiţii	Tip oţel	Timp, h							
		168		336		504		672	
		V,g/m^{2}h	p,mm/an	V,g/m^{2}h	p,mm/an	V,g/m^2	p,mm/an	V,g/m^{2}h	p,mm/an
Condiţii	W1.4306	1,992	2,213	2,912	3,242	3,127	3,474	3,433	3,814
de	W1.4541	1,096	1,187	1,205	1,338	1,357	1,507	1,502	1,668
neiradiere	W1.4571	2,640	2,940	2,569	2,854	2,248	2,497	2,285	2,538
Condiţii	W1.4306	0,266	2,296	0,267	0,295	0,280	0,311	0,255	0,283
de	W1.4541	0,261	0,290	0,358	0,397	0,440	0,488	0,416	0,462
iradiere	W1.4571	1,793	1,992	1,964	2,182	2,040	2,266	1,8896	2,098

- viteza de coroziune a oţeluluiW14541 s-a redus de 4-5 ori în condiţii de iradiere, comparativ cu cele în lipsa iradierii şi nu este afectată de timpul de expunere. În absenţa iradierii aspectul probelor este de coroziune generală foarte accentuată, iar în prezenţa iradierii probele capătă un aspect mat.

Rezultatele testelor potenţiostatice

Efectul iradierii asupra comportării la coroziune a oţelurilor inoxidabile austenitice W14306 şi W14371 în soluţie aerată de HCl 1 % a fost urmărit pentru două situaţii:

a) cazul iradierii numai a mediului corosiv (timp de expunere 168-672 h, D_{abs} = 4,2-16,8 Mrad.).

b) cazul iradierii ansamblului electrod/soluţie (timp de expunere 168-504 h, D_{abs} = 4,2-12,6 Mrad.)

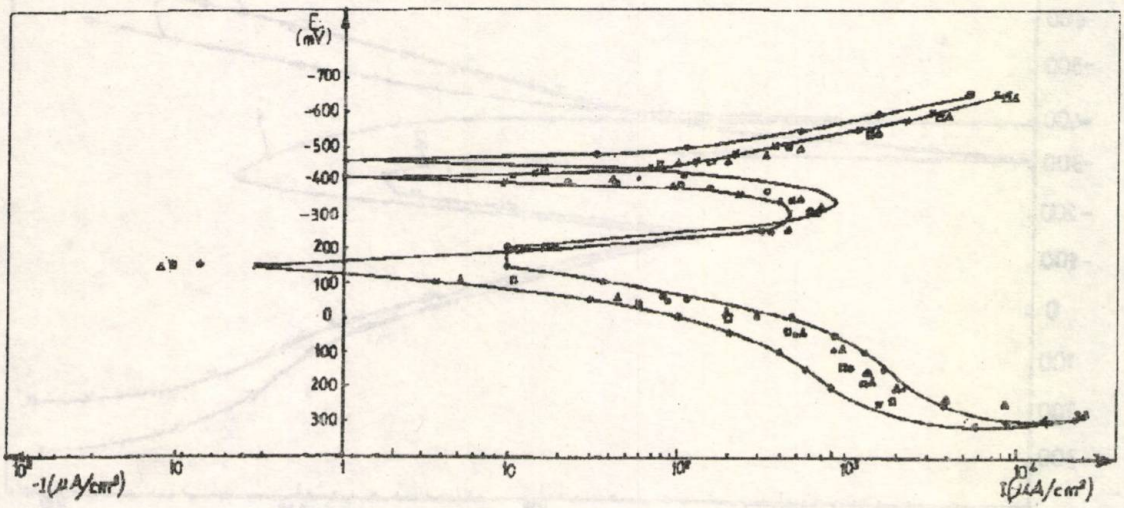


Fig.2. Curbele de polarizare ale oţelului inoxidabil W14306 în soluţie de HCl 1% pentru sistemele:

- oţel /sol. HCl în condiţii de neiradiere;
- oţel neiradiat / sol. HCl iradiată 168 h;
- oţel neiradiat / sol. HCl iradiată 336 h;
- oţel neiradiat / sol. HCl iradiată 504 h;
- oţel neiradiat / sol. HCl iradiată 672 h.

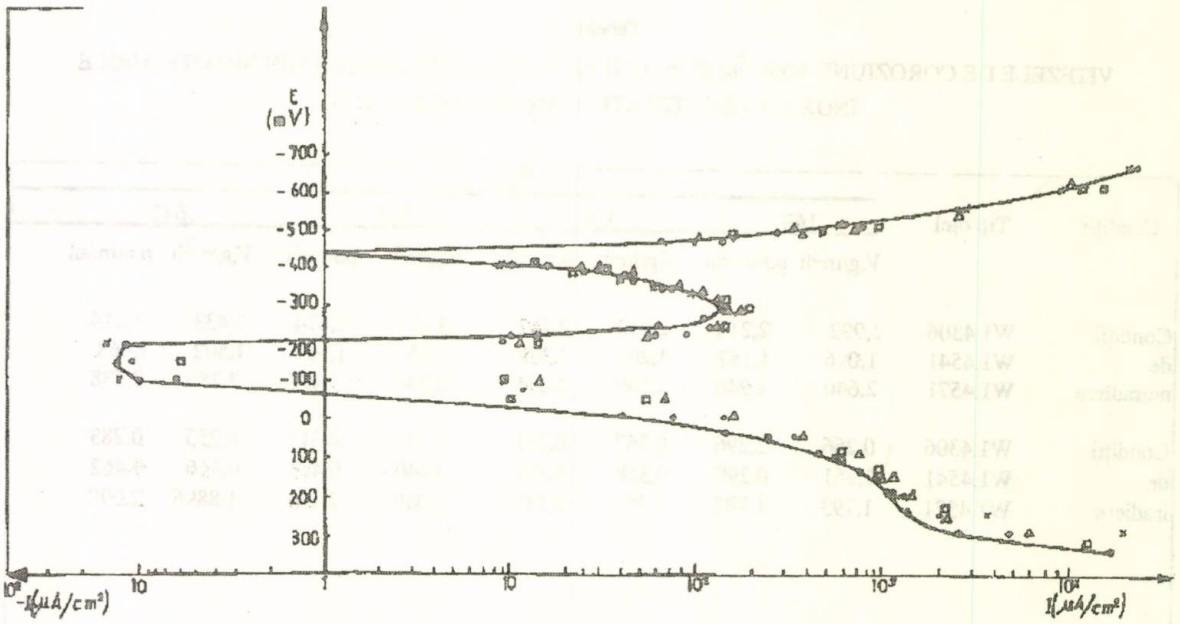


Fig.3. Curbele de polarizare ale oțelului inoxidabil W14571 în soluție de HCl 1% pentru sistemele:
-oțel/ sol. HCl în condiții de neiradiere;
-oțel neiradiat / sol. HCl iradiată 168 h;
-oțel neiradiat / sol. HCl iradiată 336 h;
-oțel neiradiat / sol. HCl iradiată 504 h;
-oțel neiradiat / sol. HCl iradiată 672 h;

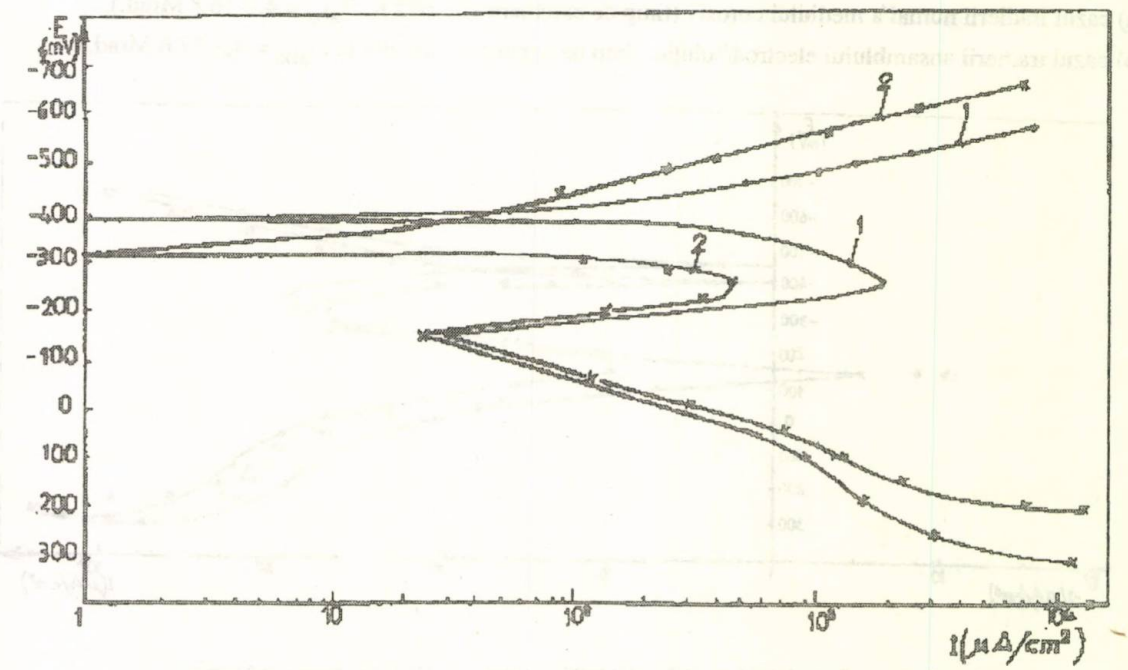


Fig.4. Curbele de polarizare ale oțelului inoxidabil W14306 în soluție de HCl 1% pentru sistemele (timp 168 h);
1- oțel / sol. HCl în condiții de neiradiere;
2- oțel iradiat / sol. HCl iradiată.

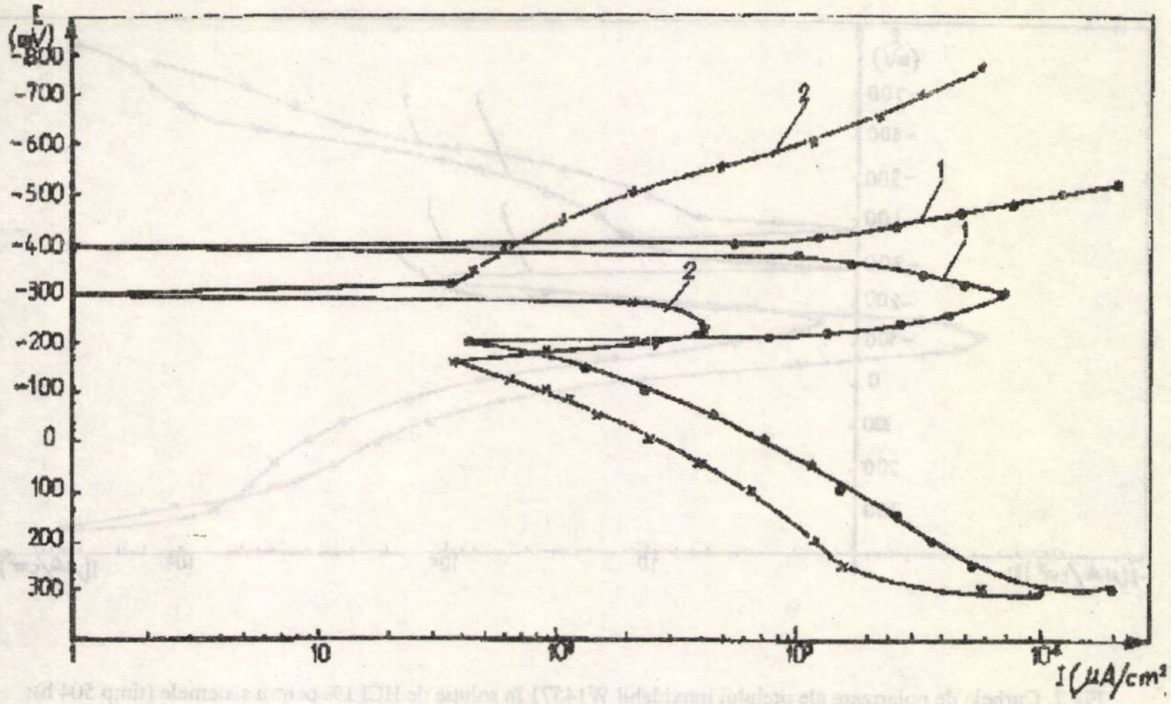


Fig.5. Curbele de polarizare ale oțelului inoxidabil W14306 în soluție de HCl 1% pentru sistemele (timp 504 h):
1- oțel /sol. HCl în condiții de neiradiere
2- oțel iradiat/sol. HCl iradiată

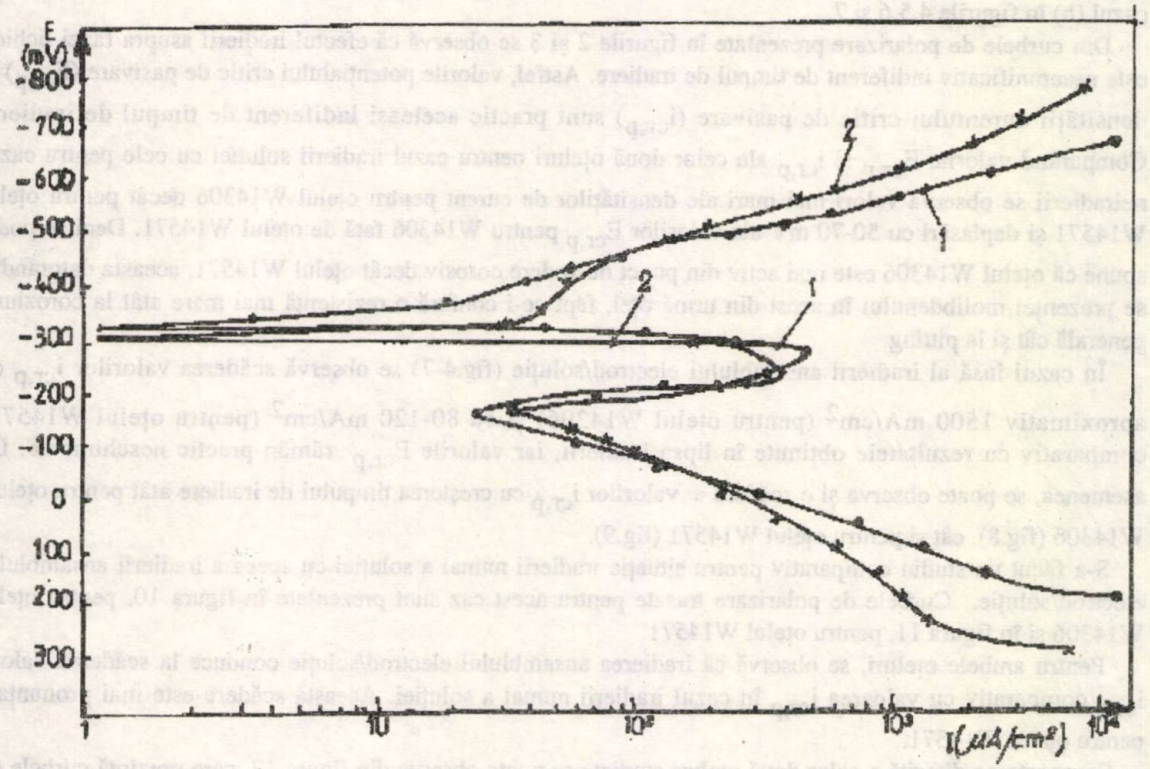


Fig.6. Curbele de polarizare ale oțelului inoxidabil W14571 în soluție de HCl 1% pentru sistemele (timp 168 h):
1- oțel /sol. HCl în condiții de neiradiere
2- oțel iradiat/sol. HCl iradiată

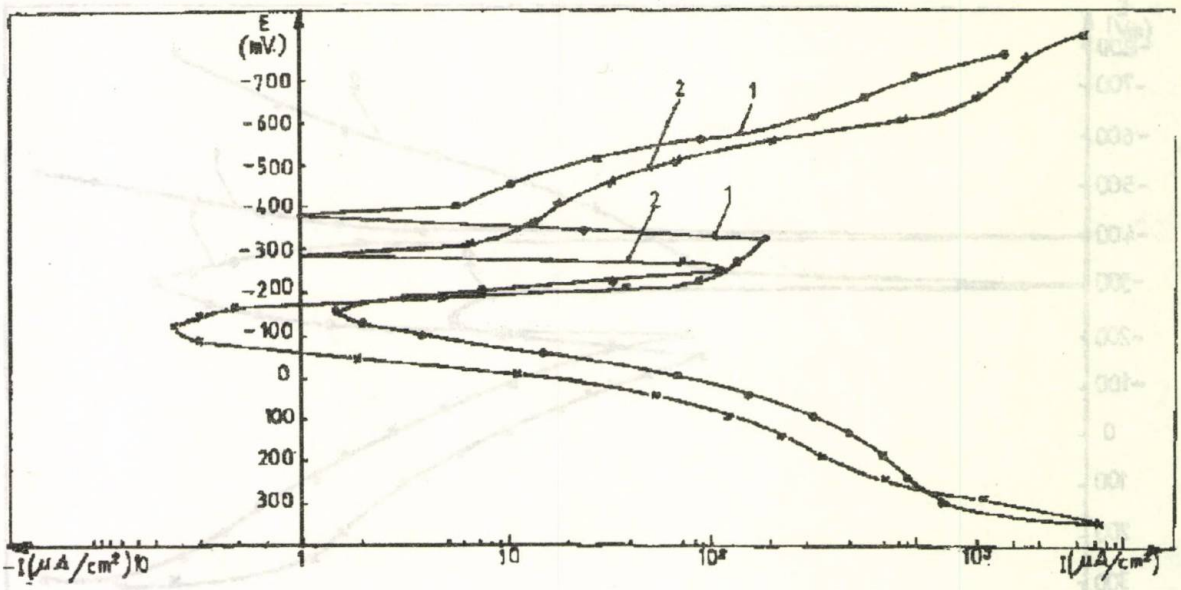


Fig.7. Curbele de polarizare ale oțelului inoxidabil W14571 în soluție de HCl 1% pentru sistemele (timp 504 h):
1- oțel /sol. HCl în condiții de neiradiere
2- oțel iradiat/sol. HCl iradiată

Curbele de polarizare obținute pentru cazul (a) sunt prezentate în figurile 2 și 3, iar cele obținute pentru cazul (b) în figurile 4,5,6 și 7.

Din curbele de polarizare prezentate în figurile 2 și 3 se observă că efectul iradierii asupra fazei lichide este nesemnificativ indiferent de timpul de iradiere. Astfel, valorile potențialului critic de pasivare ($E_{cr,p}$) și densității curentului critic de pasivare ($i_{cr,p}$) sunt practic aceleași indiferent de timpul de iradiere. Comparând valorile $E_{cr,p}$ și $i_{cr,p}$ ale celor două oțeluri pentru cazul iradierii soluției cu cele pentru cazul neiradierii se observă valori mai mari ale densităților de curent pentru oțelul W14306 decât pentru oțelul W14571 și deplasări cu 50-70 mV ale valorilor $E_{cr,p}$ pentru W14306 față de oțelul W14571. Deci se poate spune că oțelul W14306 este mai activ din punct de vedere corosiv decât oțelul W14571, aceasta datorându-se prezenței molibdenului în acest din urmă oțel, fapt ce-i conferă o rezistență mai mare atât la coroziune generală cât și la pitting.

În cazul însă al iradierii ansamblului electrod/soluție (fig.4-7) se observă scăderea valorilor $i_{cr,p}$ cu aproximativ 1500 mA/cm^2 (pentru oțelul W14306) și cu 80-120 mA/cm^2 (pentru oțelul W14571) comparativ cu rezultatele obținute în lipsa iradierii, iar valorile $E_{cr,p}$ rămân practic neschimbate. De asemenea, se poate observa și o scădere a valorilor $i_{cr,p}$ cu creșterea timpului de iradiere atât pentru oțeluri W14306 (fig.8), cât și pentru oțelul W14571 (fig.9).

S-a făcut un studiu comparativ pentru situația iradierii numai a soluției cu aceea a iradierii ansamblului electrod/soluție. Curbele de polarizare trasate pentru acest caz sunt prezentate în figura 10, pentru oțelul W14306 și în figura 11, pentru oțelul W14571.

Pentru ambele oțeluri, se observă că iradierea ansamblului electrod/soluție conduce la scăderea valorii $i_{cr,p}$ comparativ cu valoarea $i_{cr,p}$ în cazul iradierii numai a soluției. Această scădere este mai pronunțată pentru oțelul W14571.

Comportarea diferită a celor două oțeluri studiate se poate observa din figura 12, care prezintă curbele de polarizare trasate în cazul iradierii ansamblului electrod/soluție timp de 504 h.

Și în acest caz se constată valori mai mari ale $i_{cr,p}$ pentru oțelul W14306 față de valorile respective obținute pentru oțelul W14571. Aceasta indică faptul că oțelul W14306 este mai activ din punct de vedere corosiv decât oțelul W14571 datorită prezenței molibdenului în compoziția acestuia din urmă, ceea ce îl face mult mai rezistent la coroziune.

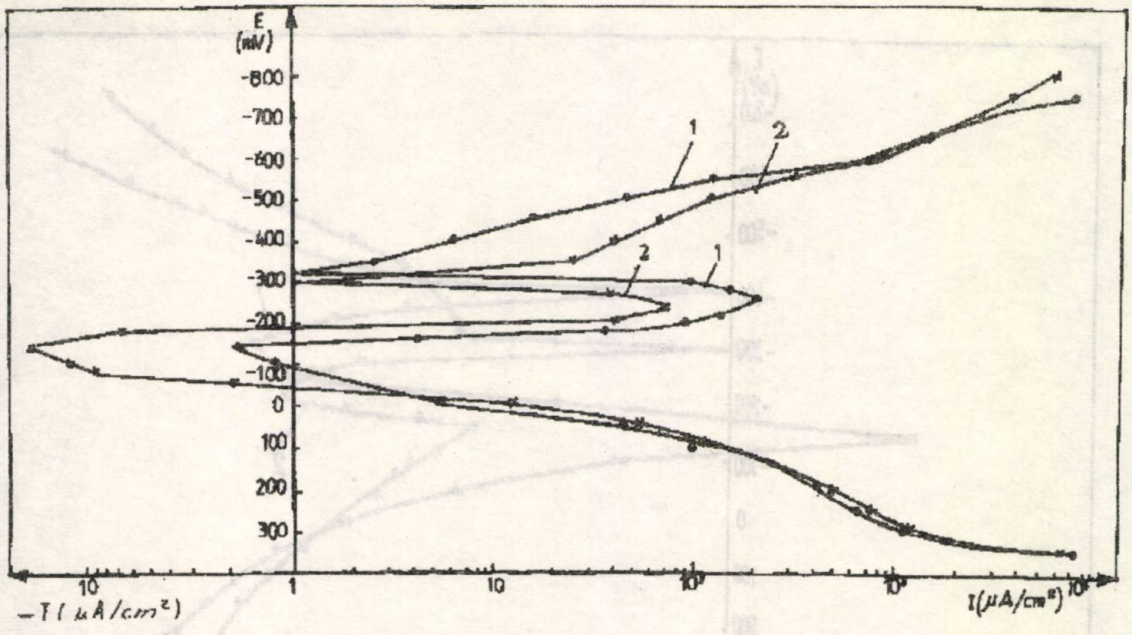


Fig.8. Curbele de polarizare ale oțelului inoxidabil W14306 în soluție de HCl 1% pentru sistemele :
1- oțel iradiat /sol. HCl iradiată (168h);
2- oțel iradiat/sol. HCl iradiată (504h).

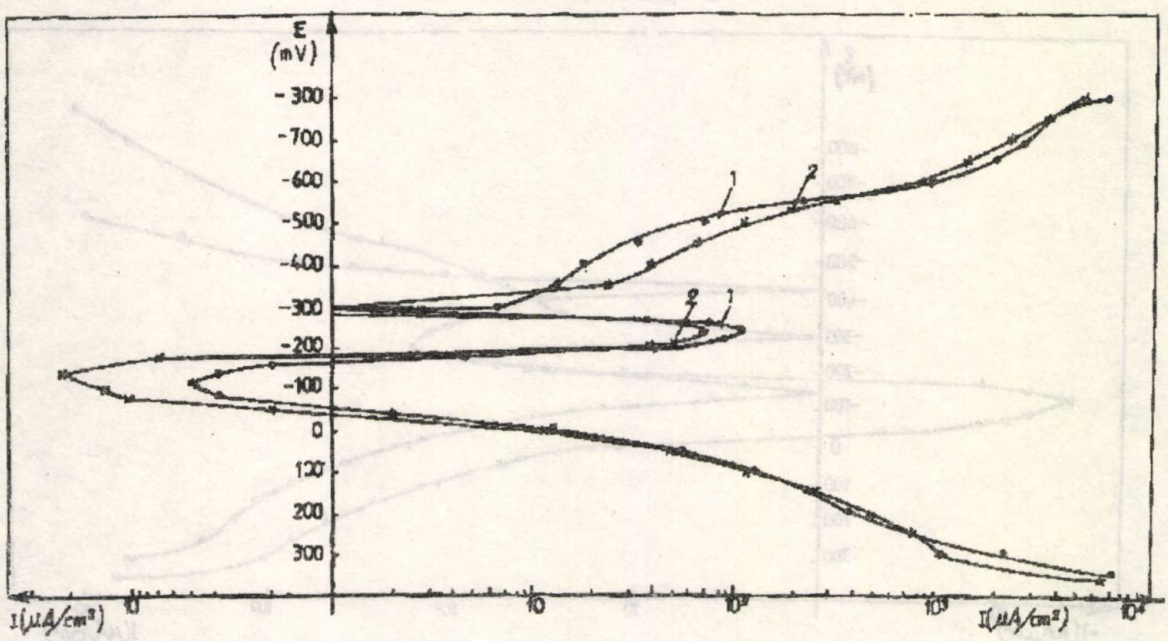


Fig.9. Curbele de polarizare ale oțelului W14571 în soluție de HCl 1% pentru sistemele :
1- oțel iradiat/sol. HCl iradiată (168h);
2- oțel iradiat/sol. HCl iradiată (504 h).

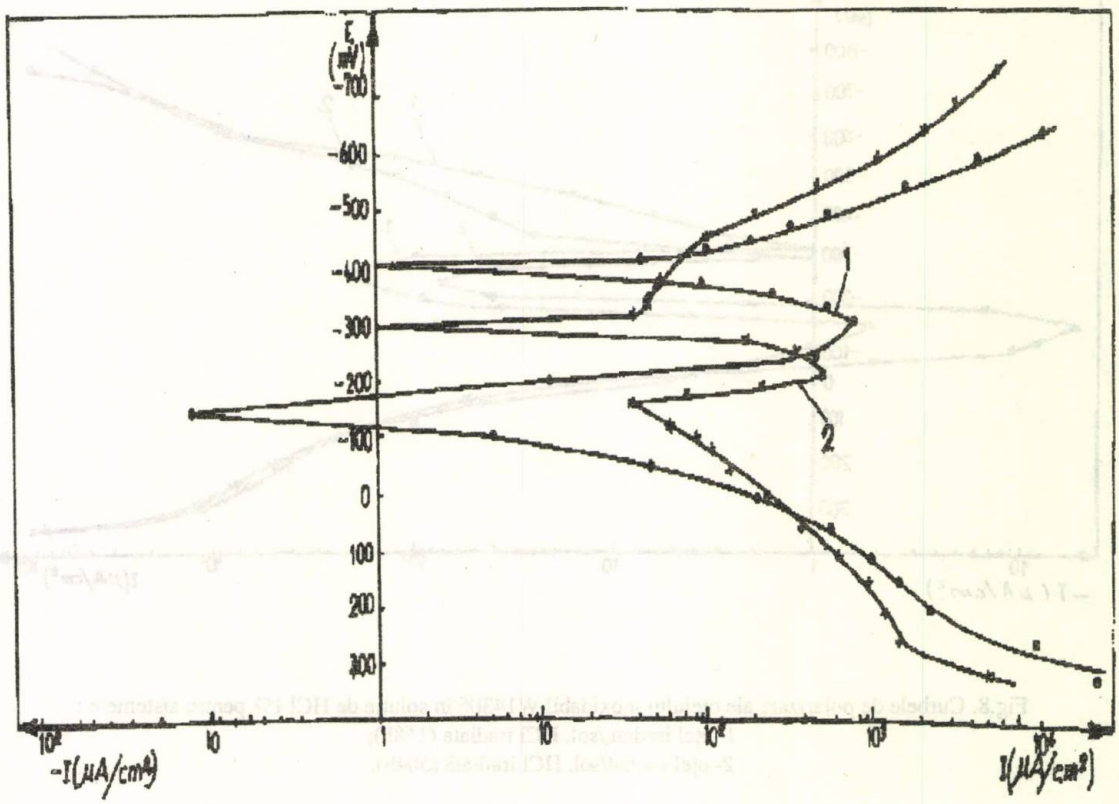


Fig.10. Curbele de polarizare ale oțelului inoxidabil W14306 în soluție de HCl 1% pentru sistemele (timp 504 h):
1- oțel neiradiat/sol. HCl iradiată;
2- oțel iradiat/sol. HCl iradiată

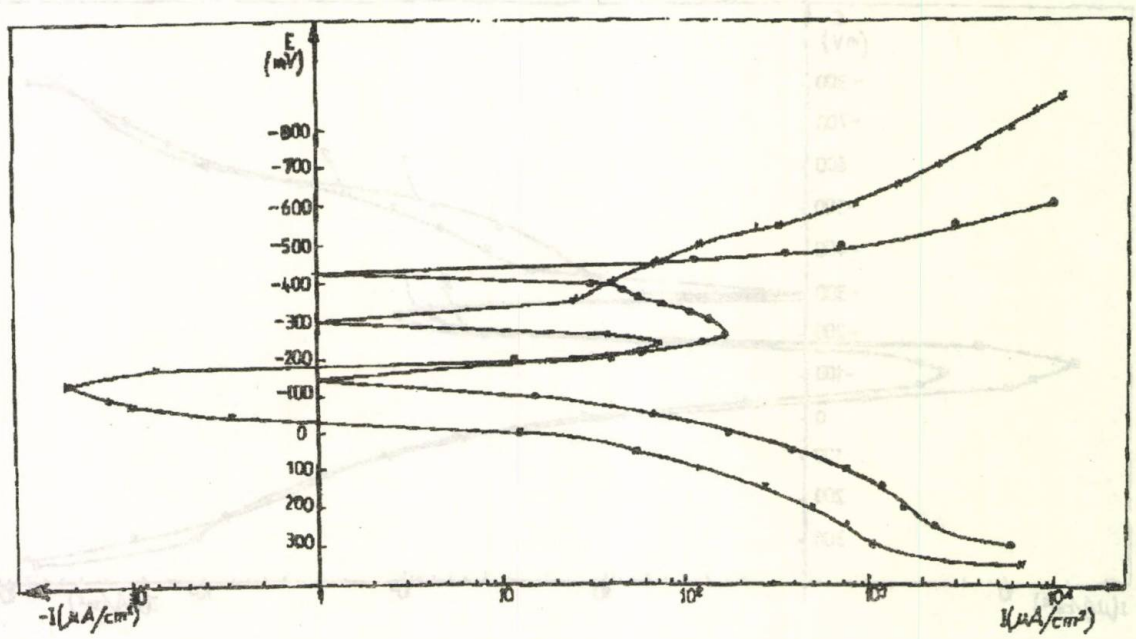


Fig 11. Curbele de polarizare ale oțelului inoxidabil W14571 în soluție de HCl 1% pentru sistemele (timp 504 h):
1- oțel neiradiat /sol. HCl iradiată;
2- oțel iradiat/sol. HCl iradiată

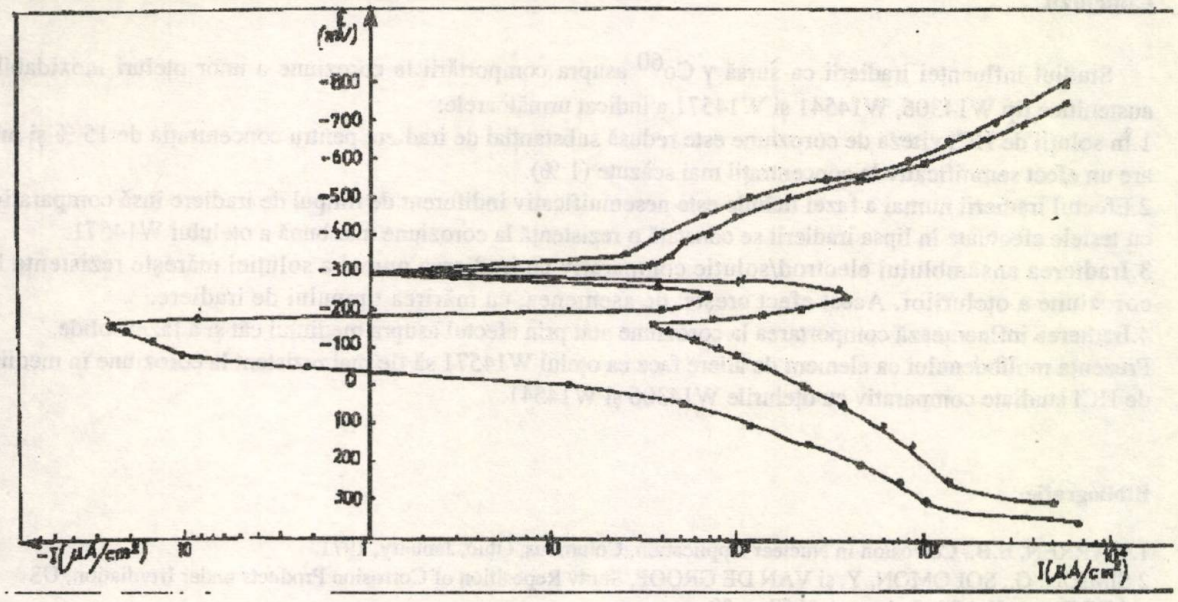


Fig.12. Curbele de polarizare pentru sistemul oțel iradiat/sol. HCl iradiată (timp 504 h):
1- oțel inoxidabil W14571;*2*- oțel inoxidabil W14306

Valorile mărimilor $E_{cr,p}$ și $i_{cr,p}$, obținute pentru toate cazurile studiate, sunt prezentate în tabelul 4.

Se poate spune că iradierea cu radiații γ influențează comportarea la coroziune atât prin efectul lor asupra mediului corosiv, cât și asupra fazei solide (materialul metalic), compoziția chimică a acesteia având un rol important asupra rezistenței la coroziune.

Tabelul 4

VALORILE MĂRIMILOR $E_{cr,p}$ ȘI $i_{cr,p}$ PENTRU OȚELURILE INOXIDABILE W 14306 ȘI W14571 PENTRU TIPURILE DE SISTEME STUDIATE

Sistem	Timp, h	W1.4306		W1.4571	
		$E_{cr,p}$;mV	$i_{cr,p}$;μA/cm^2	$E_{cr,p}$;mV	$i_{cr,p}$;μA/cm^2
Oțel/sol.HCl în condiții de neiradiere	-	-	-	-	-
Oțel neiradiat/sol.HCl iradiată	-	-340	771	280	142
Oțel neiradiat/sol.HCl iradiată	168	-280	460	-280	150
Oțel neiradiat/sol.HCl iradiată	336	-320	590	-260	168
Oțel neiradiat/sol.HCl iradiată	504	-320	698	-260	171
Oțel neiradiat/sol.HCl iradiată	672	-300	626	-260	198
Oțel/sol. HCl în condiții de neiradiere	168	-250	1952	-320	207
Oțel iradiat/sol. HCl iradiată	168	-260	494	-240	113
Oțel/ sol.HCl în condiții de neiradiere	504	-300	5422	-260	193

Concluzii

Studiul influenței iradierii ca sursă γ Co^{60} asupra comportării la coroziune a unor oțeluri inoxidabile austenitice tip W14306, W14541 și W14571 a indicat următoarele:
1.În soluții de HCl viteza de coroziune este redusă substanțial de iradiere pentru concentrația de 15 % și nu are un efect semnificativ la concentrații mai scăzute (1 %).
2.Efectul iradierii numai a fazei lichide este nesemnificativ indiferent de timpul de iradiere însă comparativ cu testele efectuate în lipsa iradierii se constată o rezistență la coroziune mai bună a oțelului W14571.
3.Iradierea ansamblului electrod/soluție comparativ cu iradierea numai a soluției mărește rezistența la coroziune a oțelurilor. Acest efect crește, de asemenea, cu mărirea timpului de iradiere.
4.Iradierea influențează comportarea la coroziune atât prin efectul asupra mediului cât și a fazei solide.
Prezența molibdenului ca element de aliere face ca oțelul W14571 să fie mai rezistent la coroziune în mediile de HCl studiate comparativ cu oțelurile W14306 și W14541.

Bibliografie

1.WARREN, E.B., Corrosion in Nuclear Application, Columbus, Ohio, January, 1971
2.SIMION, G., SOLOMON, Y. și VAN DE GROOF, Study Reposition of Corrosion Products under Irradiation, US AEC Report WAPD-3, August, 1957, p. 39
3.MORIHICO FUJITA, MAMORU AKIYAMA și TAKAAKI TAMURA, Corrosion, **37**, nr. 6, 1981, p. 335
4.CHENG, C.F., Corrosion, **20**, nr. 11, 1964, p.341
5.ASHER, R.C., DAVIES, D. și KIRSTEIN, T.B.A., Corrosion Sci., **10**, 1970, p.695

Intrat în redacție : 6 VII 1992

Brevete

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA IZOBUTENEI

Brevet RO nr.105 954
Int.Cl.5: C 07 C 1/20

Invenția de față se referă la un procedeu pentru obținerea izobutenei.
Produsul se obține prin descompunerea catalitică a metil-terț-butileterului (MTBE) în prezența fosfatului tricalcic și în diluție cu abur, într-un reactor adiabatic cu un gradient de temperatură pe înălțimea stratului catalitic de - 150 ⁓ - 200°C și la o presiune de 5-7 bari. Urmează apoi extragerea cu apă a metanolului din produsul brut obținut și purificarea izobutenei prin fracționare.
Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- recuperarea prin distilare a metanolului din apele de extracție;
- recircularea metanolului astfel obținut la reacția de sinteză a MTBE;
- obținerea izobutenei de înaltă puritate.

ALECSANDRU PAVEL

Considerații privind analizele tehnice de accidente și avarii

C.Z.: 614.8

The general algorithm for the creeping, failures and distructions diagnose-making is substantiated, suggesting scenarios for the technical analyses and expert appraisals of accidents and failures. The modern concepts involved, accompanied by relevant explanations are retrieved in the glossary attached to the paper.

Diagnosticarea rapidă și exactă a caracterului și cauzelor degradării, deteriorării, accidentării, avarierii, cedării, defectării,distrugerii (ruperii, fracturării) etc. - v.glosarul din anexă - de elemente, componente, structuri și sisteme tehnice/tehnologice (mașini, aparate, alte utilaje, instalații ș.a.), din industriile chimică, petrolieră, petrochimică, termoenergetică și similare, care funcționează în condiții de presiune manovacuumetrică (*p*), temperatură (*t*) și agresivitate a mediilor de lucru, necesită utilizarea modernă de metode, procedee și mijloace (MPM) privind investigarea fizico-mecanică și chimică, nedistructivă și/sau distructivă, a materialelor tehnice - metalice și nemetalice - aflate în operă [1]. Elucidarea cauzală precisă a cedărilor, indiferent de tipul acestora, interesează primordial:

- CONSTRUCTORUL, care, pentru circumstanțele tehnologice date, este interesat și, deci, implicat cel puțin în privința concordanței materialului(elor) folosit(e) cu premisele și metodele aplicate de structurare constructivă, de calcul (analiză numerică) și de proiectare;
- TEHNOLOGUL MECANIC, care, luând cunoștință de rezultatele analizelor (expertizelor), este interesat și, deci, implicat în corectarea - dacă este necesară - a proceselor de uzinare;
- UTILIZATORUL în exploatarea tehnologică, care, însușindu-și rezultatele analizelor (expertizelor), este interesat și, deci, implicat în menținerea sau modificarea regimului de funcționare-exploatare, fie în ansamblul său, fie în sensul unor anumiți parametri de procesare;
- MANAGERUL, care, în plus, este interesat și, deci, se implică în predicții și prognozări - de la posibilitate la probabilitate - privind nivelurile de fiabilitate, securitate tehnică, mentenabilitate, disponibilitate, durabilitate etc.

Din păcate, în cele mai multe dintre situațiile practice, identificarea caracterului și a cauzelor cedărilor, localizate în câmpul materialelor de bază (*MB*), în zonele de influență termică/termomecanică (*ZIT*) sau/și în sudurile propriu-zise (*S* - suduri; *CS, CUS* - cusături sudate sau cordoane de sudură; *ÎS* - îmbinări sudate; *MA* - material metalic de adaos; *MD* - metal depus), se dovedește a fi extrem de dificilă, totodată necesitând o abordare dintre cele mai complexe. Aceasta pentru că se urmărește stabilirea cauzei principale, determinante, a cedării, pe de o parte și identificarea factorilor care au facilitat sau au favorizat cedarea, respectiv a cauzelor secundare și a circumstanțelor favorizante privind cedarea, pe de altă parte. Conform cu [2,3], cauza predominantă a "ieșirii din funcție", respectiv a cedării elementelor, componentelor, structurilor, utilajelor etc., în întreprinderile chimice ale unor firme occidentale, revine diferitelor varietăți de coroziune, după cum urmează: 27,5 % - cedări prin coroziune generală, superficială, uniformă sau neuniformă; 23,7 % - cedări prin coroziune fisurantă (CF, CORFIS, CFS-CF sub sarcină, CFT-CF sub tensiune mecanică, SCC - stress corrosion cracking etc.); 14,6 % - cedări prin coroziune intercristalină și coroziunea sudurilor; 14,3 % - cedări prin coroziune în puncte (punctiformă), pete și plăgi (pitting corrosion); 6,9 % - cedări prin coroziune erozivă; 13,0 % - cedări prin alte tipuri de coroziune.

Prof..dr.ing. ALECSANDRU PAVEL, Universitatea din Ploiești, Institutul de Petrol și Gaze. Facultatea de Inginerie Mecanică și Electrică

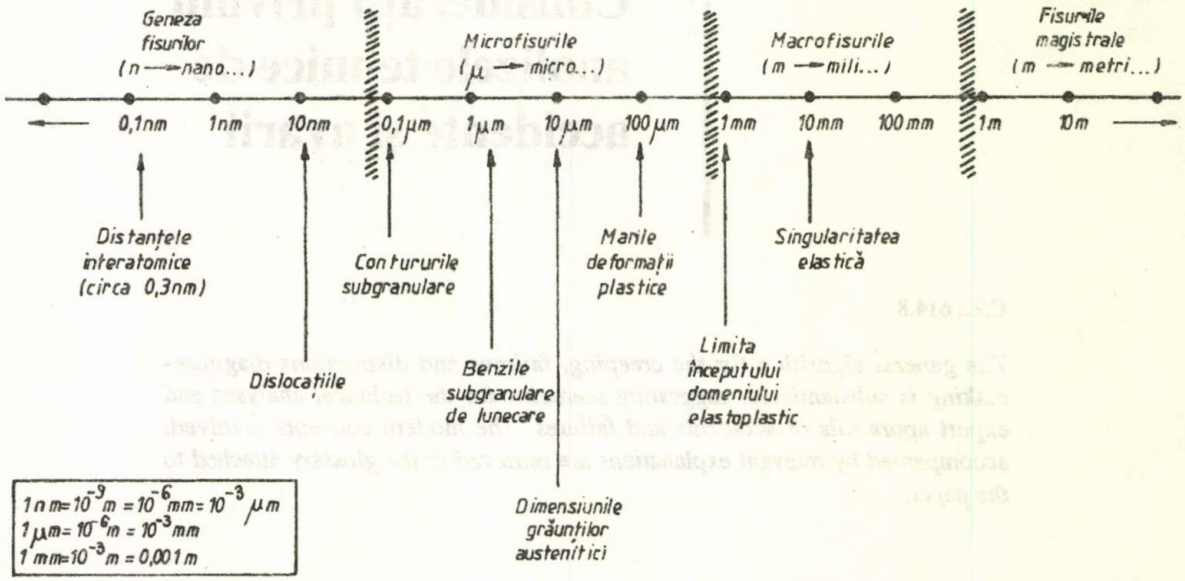


Fig.1. Clasificarea fisurilor [4,5]

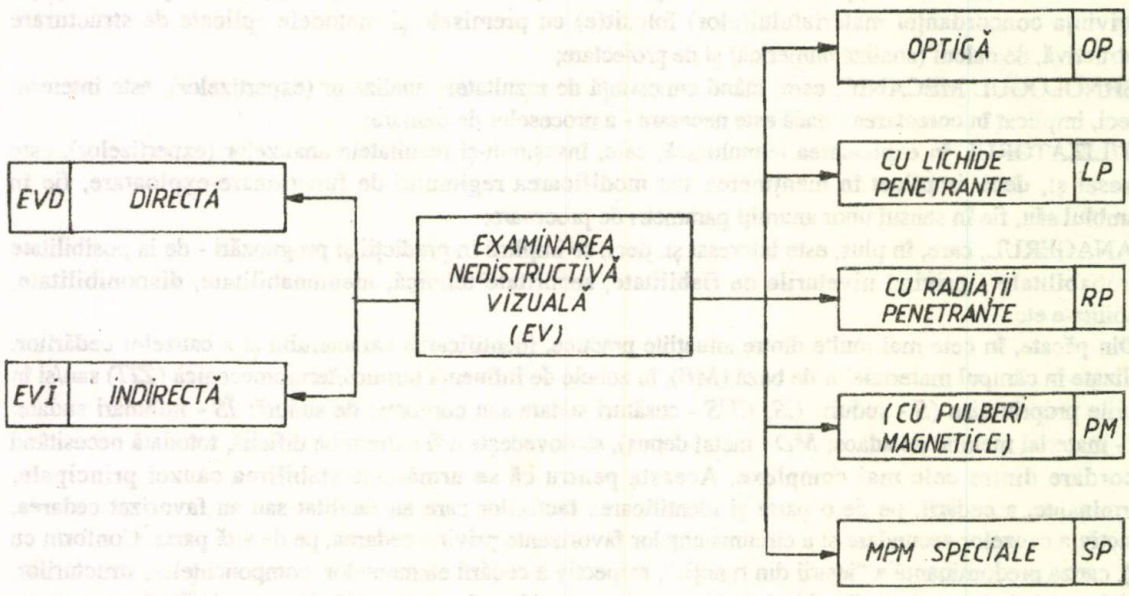


Fig.2. Metodele, procedeele şi mijloacele (MPM) de examinare nedistructivă vizuală[1]

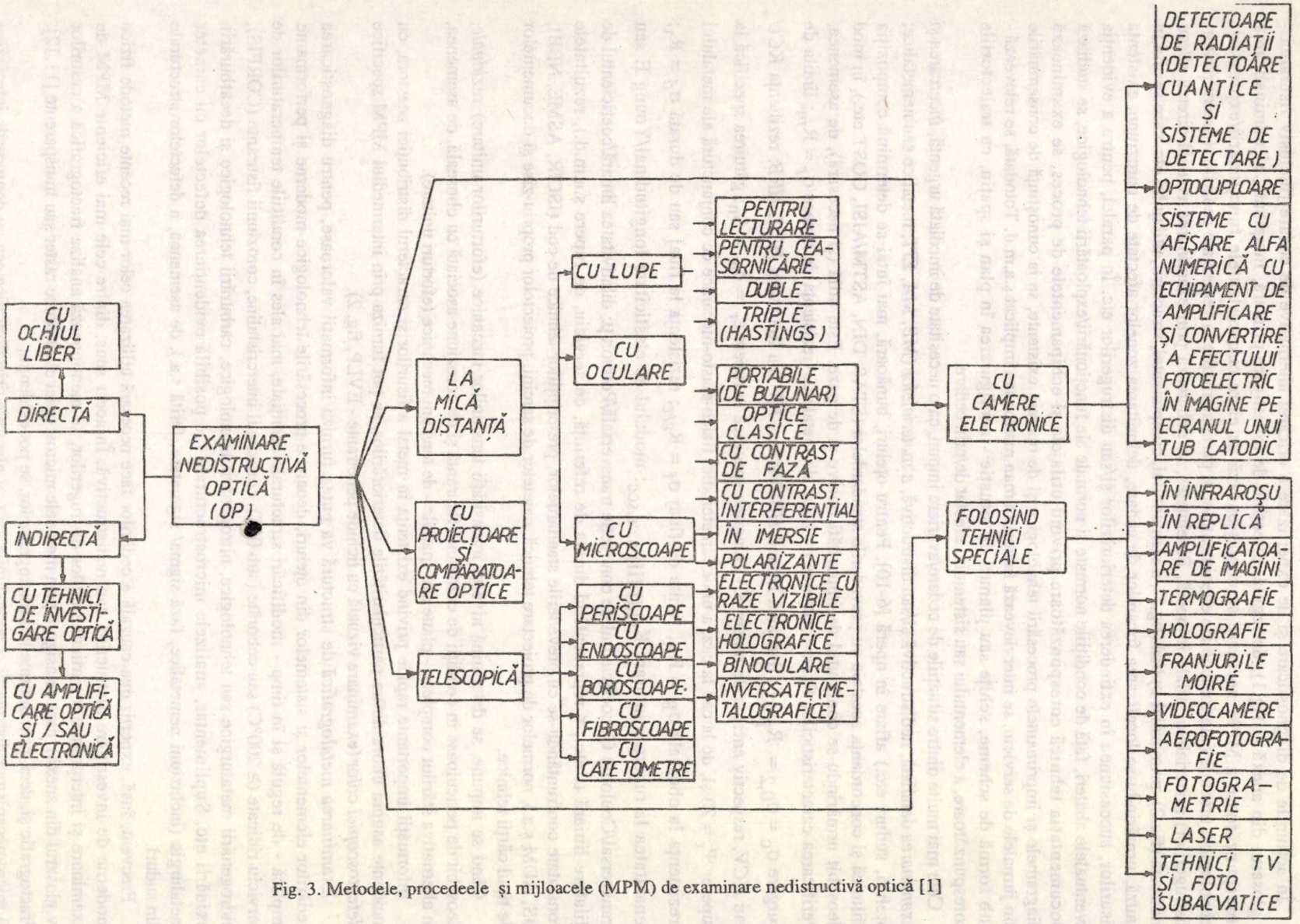


Fig. 3. Metodele, procedeele şi mijloacele (MPM) de examinare nedistructivă optică [1]

În acțiunile de diagnosticare și de expertizare a oricărei alternative de cedare (inclusiv fisurarea - v.glosarul din anexă și fig.1), de regulă, direcțiile de investigare primară, incipientă, și nominalizarea corespunzătoare a MPM necesare se condiționează de către circumstanțele funcționării/exploatării tehnologice, efectele exteriorizate ale evenimentelor și particularitățile la vedere ale cedărilor (deteriorărilor, distrugerilor) materialelor aflate în operă. Bineînțeles, se debutează prin *examinarea vizuală* directă și/sau indirectă (fig.2), primordial *optică* (fig.3), a elementului, componentei, structurii, utilajului etc. care se află în cauză, urmărindu-se localizarea focarelor de cedare, delimitarea zonelor afectate de coroziune, existența fisurilor, succesiunea în extinderea deteriorărilor și/sau distrugerilor etc. În paralel, pentru a evidenția eventualele abateri, față de condițiile normate și normale ale funcționării/exploatării tehnologice, se studiază documentația tehnică corespunzătoare privind utilajele și echipamentele de proces, se examinează diagramele și imprimantele procesării tehnologice și de operare existente, se ia cunoștință de consemnările din jurnalele de serviciu, se intervievează factorul uman martor sau implicat ș.a.m.d. Totodată, se relevează - sub formă de scheme, schițe sau planuri de situație - configurarea în plan și spațiu, cu traiectoriile corespunzătoare, a elementului sau sistemului afectat de/prin cedare.

Cele mai multe dintre situațiile de cedare/avariere impun, ca o necesitate de imediată urgență, *încercarea și examinarea* detaliată, nedistructivă și/sau distructivă, *a materialelor* (*MB, MA, ZIT*; metalice sau nemetalice; oțeluri, suduri etc.) aflate în operă [6-10]. Pentru oțeluri, bunăoară, mai întâi se determină compoziția chimică și concordanța acesteia cu prevederile standardelor (STAS, DIN, ASTM/AISI, GOST etc.), în mod deosebit urmărindu-se conținutul de impurități nocive și de gaze. Este utilă (și necesară), de asemenea, verificarea caracteristicilor fizico-mecanice de bază ale metalului (rezistența de rupere $\sigma_r = R_m$; limita de curgere $\sigma_c = \sigma_{0,2} = R_{p\,0,2}$; duritatea Brinell *HB*, Vickers *HV* sau Rockwell *HRC, HRB*; reziliența *KCU* sau *KCV*, respectiv energia de rupere *KV*; lungirea specifică la rupere $\varepsilon_r = \delta_n = A_n$; gâtuirea specifică la rupere $\Psi_r = Z$) și, de la caz la caz, a unor caracteristici fizico-elasto-mecanice de conjunctură ale metalului (rezistența la oboseală $\sigma_R = R_R$; limita de fluaj $\sigma_f = R_{\varepsilon/\tau}$; rezistența la fluaj sau de durată $\sigma_d = R_\tau$; tenacitatea la rupere/fracturare $K_{(I,II,III),c,cr,scc}$; modulul de elasticitate longitudinal/Young E sau transversal/Coulomb G; coeficientul de contracție transversală/Poisson μ; dilativitatea liniară/coeficientul de dilatare liniară α etc., τ reprezentând durata de referință, de serviciu, de rupere ș.a.m.d.), rezultatele constatate confruntându-se cu prevederile standardelor, prescripțiilor tehnice de cod (ISCIR, ASME, NBBI, BS, ADM ș.a.), normelor de proiectare tehnică, caietelor de sarcini, proiectelor propriu-zise și documentelor de tipul cărții tehnice.

Când se impune, se determină nivelul intensității tensiunilor mecanice (eforturilor unitare) *reziduale*, deosebit de periculoase în condiții de coroziune fisurantă și de coroziune asociată cu oboseală, de asemenea, în alternativa stărilor complexe - plane sau spațiale - de tensiuni mecanice (eforturi unitare).

Informații importante rapide privind existența în metal a fisurilor și caracterul distribuției acestora, cu incidențe asupra unora dintre particularitățile deteriorărilor, se pot furniza prin intermediul MPM specifice *defectoscopiei color* (examinare vizuală cu lichide penetrante - EVLP, fig. 2).

Examinarea metalografică de structură va putea furniza informații valoroase, pentru diagnosticarea cedărilor elementelor și sistemelor din oțeluri, deoarece procesările tehnologice moderne și performante implică - de regulă și în timp - modificări structurale esențiale, mai ales în condițiile temperaturilor de serviciu ridicate ($\geq 200°C$) sau coborâte (sub 0°C), coroziunii intercristaline, coroziunii fisurante (CORFIS), hidrogenării metalurgice sau tehnologice, nitrogenării tehnologice, carburării tehnologice și decarburării, oxidării etc. Suplimentar, analizele microstructurale fac posibilă evidențierea defectelor cu caracter metalurgic (incluziuni nemetalice, fază sigma/ sigmatare, ferită ș.a.), de asemenea, a defectelor structurale din suduri.

Frecvent, însă, expertizarea cauzală a cedărilor face necesară utilizarea celor mai recente metode fizice moderne de investigare distructivă sau nedistructivă. În acest sens, dintre cele mai eficiente MPM de examinare și interpretare a particularităților distrugerilor, se menționează analiza fractografică a casurilor (v.glosarul din anexă), care se asigură prin metodele microscopiei electronice raster sau transparente [11,12]. Fractografic și, deci, prin intermediul fractogramelor, se pot evidenția:

a) micromecanismul distrugerii și conexiunile sale cu planurile cristalografice sau cu contururile interfazice ale constituenților structurali - în cazurile cedărilor brutale, fragile (casante, neductile);

b) relieful cu "excavații" sau zona cu "întindere" în casură - în cazurile cedărilor treptate, lente, ductile

(necasante, tenace);
c) striurile (șănțulețele) sau "urmele asemănătoare celor de șenilă" - în cazurile cedărilor prin oboseală;
d) amorsele de cedare (focarele de distrugere); traiectoriile de propagare, ca direcție și sens, a casurilor; ponderea în procesul distructiv a influenței mediului agresiv (corosiv) sau a influenței hidrogenării tehnologice; informații suplimentare prețioase privind caracterul distrugerii ș.a.m.d.; evident, toate acestea din urmă necesită analize fractografice minuțioase, mai ales în etape premergătoare localizării amorselor de cedare.

Exemplificativ, se menționează (după [3]) următoarele:

- în condițiile acțiunii de sarcini/solicitări cu intensitate constantă sau cvasiconstantă, caracteristică este existența pe suprafața casurii a unui mare număr de fisuri;
- în circumstanțele distrugerii ductile (cu caracter tenace), forma "excavațiilor" este dependentă - în măsură considerabilă - de caracterul sarcinilor/solicitărilor aplicate; astfel, o dispersie mare de "excavații", din punctul de vedere dimensional, semnifică structura neomogenă a materialului examinat fractografic;
- în absența produselor de coroziune în casură, caracterul intercristalin al distrugerii confirmă o segregare de impurități (adaosuri nocive) pe contururile granulelor/grăunților sau existența pe planurile corespunzătoare a segregărilor peliculare;
- relieful eterogen al casurii, în care se relevă distrugeri intergranulare, indică neomogenitatea impurităților pe conturul granulelor/grăunților;
- prezența produselor de coroziune pe suprafața casurii, aceasta având configurație intergranulară, confirmă fisurarea metalului prin CORFIS;
- există, de asemenea, numeroase alte indicii care îngăduie - în urma examinării detaliilor de relief ale casurii - să se precizeze particularitățile acțiunilor exterioare (stări de solicitare, medii de lucru ș.a.), care au generat distrugerea [12].

Așadar, în majoritatea cazurilor practice, analiza rezultatelor privind caracterul casurii, obținute prin metoda fractografică, face posibilă identificarea particularităților de distrugere ale metalelor și, prin urmare, evidențierea cauzelor cedării și, deci, ale avarierii elementelor și componentelor de utilaj tehnologic sau termomecanic. Sunt unele împrejurări, însă, când fractografia clasică permite conturarea tabloului general privind topografia casurii, dar nu furnizează informații concludente referitoare la cauzalitatea deteriorării și/sau distrugerii, caracterul acestora din urmă fiind frecvent influențat de modificările structurale (recristalizări, separări ale fazelor secundare disperse, modificări de duritate, modificări ale caracterului distribuției dislocațiilor ș.a.) acumulate în decursul procesării tehnologice industriale. Un progres, în acest sens, îl constituie microscopia electronică de transparență.

Cu succes, pentru diagnosticarea cauzelor cedării (distrugerii) de elemente și componente ale aparaturii tehnologice chimice și petrochimice, se mai pot utiliza *metode de microanaliză locală* (microanaliza röntgenospectrală, spectroscopia peliculară, spectroscopia fotoelectronică röntgenografică, spectrometria de masă ionică secundară, spectrometria de masă cu laser ș.a.), acestea necesitând volume de metal foarte mici. Bunăoară, microanaliza röntgenospectrală permite determinarea compoziției matricei de bază și incluziunilor, evaluarea gradului de neomogenitate al distribuției elementelor chimice (în proba examinată), analiza topografică a caracterului distribuției de elemente, analiza produselor de coroziune, determinarea compoziției peliculelor superficiale (cazul oțelurilor și aliajelor anticorosive) ș.a. În plus, spectroscopia peliculară asigură determinarea existenței segregărilor de impurități pe contururile granulelor/grăunților, stabilirea porțiunilor cu modificare locală a compoziției chimice (de ex. cu sărăcire în crom - în apropierea carburilor sau a contururilor granulelor/grăunților), determinarea compoziției incluziunilor mărunte (sub 1 mm) în oțeluri și aliaje etc.

Orientativ și cu referire nemijlocită la diagnosticarea tehnică a cedării elementelor și componentelor de aparatură tehnologică sau termomecanică - chimică, petrolieră, petrochimică, termoenergetică etc., se recomandă [1,3] următorul *scenariu*:

1) transpunerea sub formă de scheme, schițe, izometrii, planuri de situație etc. a circumstanțelor posteveniment (postcedare, postavariere, postaccidentare etc.), cu evidențierea și marcarea distinctă a amorselor și focarelor de cedare, a concentratorilor constructivi de tensiuni mecanice (eforturi unitare), a unor indicii ale deteriorărilor superficiale mecanice sau de altă natură ș.a.m.d.;
2) examinarea corespondenței dimensiunilor componentelor și elementelor cedate/avariate cu cele

conforme cerințelor desenelor, de asemenea, a concordanței compoziției chimice și caracteristicilor elastomecanice ale materialelor aflate în operă, cu cele corespunzând condițiilor de procesare/exploatare tehnologică industrială; se verifică, astfel, corectitudinea efectuării tratamentelor termice, pe de o parte și respectarea regimurilor de operare tehnologică, la scară industrială, pe de altă parte;

3) evaluarea orientării casurii și a șevronajului în raport cu direcția tensiunilor mecanice (eforturilor unitare) principale, determinarea aspectului și gradului deformării macroplastice, respectiv localizarea acesteia din urmă în ansamblu și în preajma casurii;

4) determinarea sau precizarea caracterului cedării/distrugerii (tenace-ductile-plastice, fragile-casante, lente-treptate, instantanee-brutale, prin oboseală, prin fluaj, intercristaline, transcristaline etc.) în casură, de asemenea, identificarea oricăror indicii și urme sau simptome ale coroziunii (intercristaline, fisurante, în puncte ori pete etc.);

5) determinarea - pe suprafața casurii - a porțiunilor macroscopic brusc delimitate, diferite ca aspecte și culoare, care relevă derularea în timp a deteriorării→distrugerii, respectiv descoperirea oricăror altor "semne" macroscopice distincte - muchii, trepte, brazde de oboseală etc.;

6) evidențierea, în câmpul casurilor, a produselor de coroziune, oxizilor etc. și interpretarea prezenței acestora în corelație cu amorsele de cedare;

7) evidențierea în apropierea casurii și/sau în restul câmpului mecanic a fisurilor, evaluarea dispunerii acestora și inventarierea lor ca număr, configurație, traiectorie, direcție etc.;

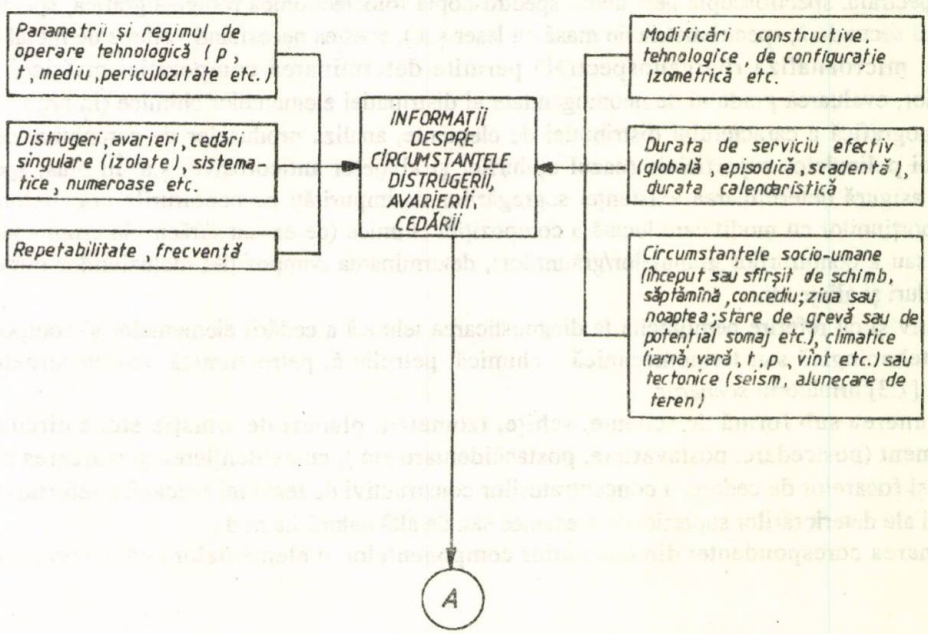
8) expertizarea metalului privind concordanța cu cel al semifabricatului nominalizat prin proiect, susceptibilitatea la macrofisurare și microfisurare, evidențierea defectelor structurale (defectelor de material) și, în particular, a casurii sticloase, existența fazei feritice (cazul oțelurilor austenitice) sau a fazei sigma (sigmatare, cazul oțelurilor austenitice și austenito-feritice) ș.a.m.d.;

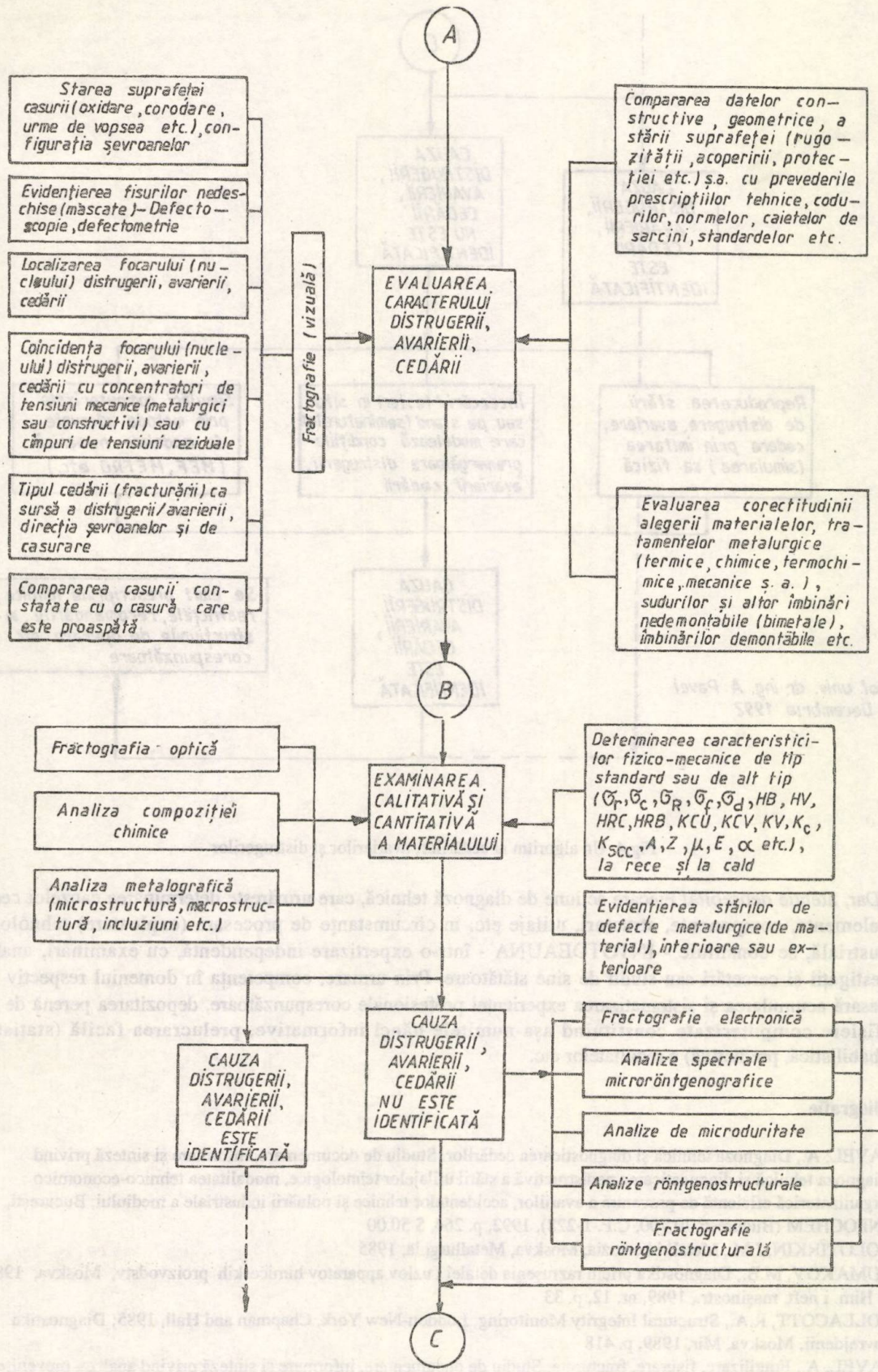
9) aplicarea MPM de microanaliză metalografică, în vederea depistării și identificării incluziunilor nemetalice (eventual prezente în amorsele de cedare, acestea facilitând formarea de microporozități în condițiile casurilor ductile-tenace), de asemenea, a segregărilor (pe conturul granulelor/grăunților) și separărilor peliculare;

10) studierea structurii metalului în așa-zisa finețe a sa, vizând distribuția dislocațiilor, existența defectelor congenitale etc., în scopul evidențierii modificărilor posibile în procesul exploatării tehnologice industriale a materialului aflat în operă (bunăoară, ca efect al exploatării îndelungate la temperaturi ridicate, în cazurile oțelurilor austenitice și austenito-feritice poate deveni manifestă susceptibilitatea la coroziune intercristalină).

Un algoritm al diagnosticării cedărilor, avarierilor și distrugerilor este redat în figura 4 (MEF - metoda elementului finit; MEFRO - metoda elementului de frontieră/graniță).

ALGORITMUL DIAGNOSTICĂRII DISTRUGERILOR, AVARIERILOR, CEDĂRILOR




A
Starea suprafeței casurii (oxidare, corodare, urme de vopsea etc.), configurația șevroanelor
Evidențierea fisurilor nedeschise (mascate) – Defectoscopie, defectometrie
Localizarea focarului (nucleului) distrugerii, avarierii, cedării
Coincidența focarului (nucleului) distrugerii, avarierii, cedării cu concentratori de tensiuni mecanice (metalurgici sau constructivi) sau cu cîmpuri de tensiuni reziduale
Tipul cedării (fracturării) ca sursă a distrugerii/avarierii, direcția șevroanelor și de casurare
Compararea casurii constatate cu o casură care este proaspătă
Fractografie (vizuală)
EVALUAREA CARACTERULUI DISTRUGERII, AVARIERII, CEDĂRII
Compararea datelor constructive, geometrice, a stării suprafeței (rugozității, acoperirii, protecției etc.) ș.a. cu prevederile prescripțiilor tehnice, codurilor, normelor, caietelor de sarcini, standardelor etc.
Evaluarea corectitudinii alegerii materialelor, tratamentelor metalurgice (termice, chimice, termochimice, mecanice ș. a.), sudurilor și altor îmbinări nedemontabile (bimetale), îmbinărilor demontabile etc.
B
Fractografia optică
Analiza compoziției chimice
Analiza metalografică (microstructură, macrostructură, incluziuni etc.)
EXAMINAREA CALITATIVĂ ȘI CANTITATIVĂ A MATERIALULUI
Determinarea caracteristicilor fizico-mecanice de tip standard sau de alt tip (σ_r, σ_c, σ_R, σ_f, σ_d, HB, HV, HRC, HRB, KCU, KCV, KV, K_c, K_{SCC}, A, Z, μ, E, α etc.), la rece și la cald
Evidențierea stărilor de defecte metalurgice (de material), interioare sau exterioare
CAUZA DISTRUGERII, AVARIERII, CEDĂRII ESTE IDENTIFICATĂ
CAUZA DISTRUGERII, AVARIERII, CEDĂRII NU ESTE IDENTIFICATĂ
Fractografie electronică
Analize spectrale microröntgenografice
Analize de microduritate
Analize röntgenostructurale
Fractografie röntgenostructurală
C

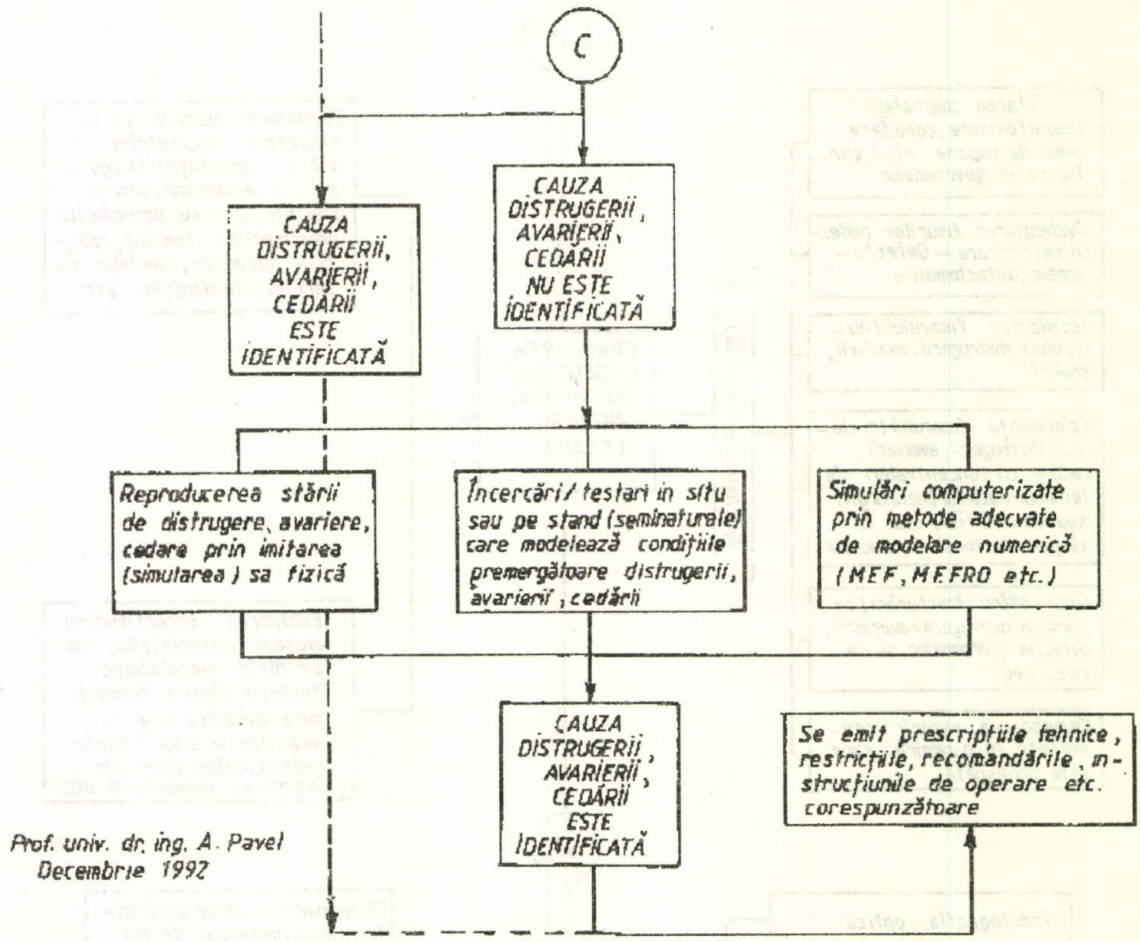


Fig.4. Un algoritm al cedărilor, avarierilor și distrugerilor

Dar, atenție deosebită! Fiecare acțiune de diagnoză tehnică, care urmărește determinarea cauzelor cedării de elemente, componente, structuri, utilaje etc. în circumstanțe de procesare (exploatare) tehnologică industrială, se constituie - ÎNTOTDEAUNA - într-o expertizare independentă, cu examinări, analize, investigații și cercetări sau studii de sine stătătoare. Prin urmare, competența în domeniul respectiv face necesară acumularea și sistematizarea experienței profesionale corespunzătoare, depozitarea perenă de date în fișiere computerizate constituind așa-numitele bănci informative, prelucrarea facilă (statistică, probabilistică, predictivă) a rezultatelor etc.

Bibliografie

1.PAVEL, A., Diagnoza tehnică și diagnosticarea cedărilor. Studiu de documentare, informare și sinteză privind diagnoza tehnică și diagnosticarea nedistructivă a stării utilajelor tehnologice, modalitatea tehnico-economico organizatorică eficientă de prevenire a avariilor, accidentelor tehnice și poluării industriale a mediului, București, INFOCHEM (București 70 700, C.P. 1-228), 1992, p. 264, $ 50.00

2.KOLOTÎRKIN, I.M., Metall i korrozia, Moskva, Metallurghia, 1985

3.CIJMAKOV, M.B., Diagnostika pricin razrușenia detalei i uzlov apparatov himiceskih proizvodstv, Moskva, 1987 și în Him. i neft. mașinostr., 1989, nr. 12, p. 33

4.COLLACOTT, R.A., Structural Integrity Monitoring, London-New York, Chapman and Hall, 1985; Diagnostika povrejdenii, Moskva, Mir, 1989, p. 418

5.PAVEL, A., Fragilizare, fisurare, fracturare. Studiu de documentare, informare și sinteză privind analiza, prevenirea și combaterea avarierii catastrofale a utilajelor tehnologice prin fragilizare, fisurare, fracturare (Acțiunile 3F). București, INFOCHEM (București 70 700, C.P. 1-228), 1992, p. 186, $ 70.00

6.MOCANU, D.R. şi SAFTA, V., Încercarea materialelor. 3, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1986
7.SAFTA, V., Controlul îmbinărilor şi produselor sudate. 1 şi 2. Timişoara, Facla, 1984 (1) şi 1986 (2)
8.PAVEL, A., Elemente de inginerie mecanică şi întreţinerea utilajelor tehnologice petrochimice. Vol. I, fasciculele 2 şi 3. Ploieşti, Institutul de Petrol, 1976 (2) şi 1977 (3); Forarea sondelor cu diametre mari, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1983, cap. 6
9.BECKER, E. ş.a.(HRSG.), Praktikum Werkstoffprufung, Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,1979
10.BLUMENAUER, H. (HRSG.), Werkstoffprufung. Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1978
11.GORDEEVA, T.A. şi JEGHINA, I.P., Analiz izlomov pri oţenke nadejnosti materialov, Moskva, Maşinostroenie, 1978
12. * * *- Fraktografia i atlas fraktogramm. Spravocinik. Moskva. Metallurghia, 1982

Intrat în redacţie : 23 IX 1993

ANEXĂ

GLOSAR

Accident, accidentare, accidentat (pl. accidente, accidentări, accidentaţi, accidentate). Cu semnificaţia sa generală, *accidentul* (fr. accident; lat. accidens, accidentis) se înţelege ca fiind evenimentul fortuit, imprevizibil, care întrerupe mersul normal al lucrurilor, provocând avarii, deteriorări fizice (inclusiv răniri, mutilări etc.) sau chiar distrugeri (inclusiv decesul), respectiv faptul întâmplător, de regulă banal, care cauzează anormalitatea (inclusiv nenorocirea). Cu semnificaţie singulară, prin accident se mai înţelege: însuşirea trecătoare, neesenţială a unui lucru (fil.); neregularitatea terenului/solului (geogr.); modificarea întâmplătoare a unui sunet, fără caracter de lege (accident fonetic - lingv., în sintagma); alteraţia (pl. accidenţi - muz.), respectiv semnul care indică această modificare a intonaţiei unei note; fenomenul neaşteptat care survine în cursul unei boli (accident vascular - med.) etc.

Accidentarea este faptul de a (se) accidenta, iar adjectivul - adeseori substantivat - *accidentat* se referă la ceea ce se implică în accident, cu consecinţe directe sau indirecte. Ca implicare şi efecte, accidentul poate fi uman (individual, colectiv-de grup), tehnic sau mixt, minor, grav, major sau catastrofal, prognozabil sau intempestiv ş.a.m.d.

Accidentul tehnic (pl. accidnetele tehnice) se defineşte ca fiind evenimentul întâmplător şi neprevăzut, survenit în timpul funcţionării - conforme (normale) sau neconforme (anormale) - a unui (ei) element, structuri sau sistem tehnic, care cauzează o cedare, deteriorare sau avariere.

Avarie, avariere, avariat (pl. avarii, avarieri, avariaţi, avariate). În accepţiunea unanimă, avaria (fr. avarie) se identifică cu stricăciunea, respectiv deteriorarea (însemnată) sau distrugerea suferite - în diferite circumstanţe - de către un anumit obiect (element, aparat, maşină, utilaj, structură, construcţie etc.). Faptul de a (se) avaria constituie *avarierea*, iar obiectul care a fost afectat de avarie se numeşte *avariat*.

Din punct de vedere tehnic şi/sau tehnologic, avaria (pl. avariile) se înţelege ca fiind deteriorarea ori distrugerea unui element sau sistem tehnic (structură), datorită unei accidentări sau datorită funcţionării, ori utilizării defectuoase a elementului, structurii, sistemului etc., la care se face referirea. Prin urmare, avaria poate surveni cu sau fară accident (accidente), respectiv avarierea poate avea loc cu sau fără accidentare (accidentări).

Casură, casurare, casurat (pl. casuri, casurări, casuraţi, casurate). Cu semnificaţie primară de "spărtură", casura (fr. cassure) se înţelege ca fiind aspectul fizic - cu microrelieful şi macrorelieful originare - pe care îl prezintă un obiect material solid, metalic sau nemetalic, în secţiunea (secţiunile) în care a survenit cedarea prin deteriorare-distrugere. Altfel spus, casura reprezintă amprenta materială a cedării obiectelor (elemente, piese, componente, structuri etc.) prin deteriorare-distrugere cu relief concludent în secţiunea corespunzătoare, practic dovedindu-se conformă şi mai utilă în circumstanţele cedărilor prin fragilizare-fracturare brutală, oboseală (mecanică, termică, termomecanică, oligociclică sau policiclică), coroziune asistată de mediu (coroziune fisurantă, coroziunea hidrogenului) ş.a. Evident, faptul de a (se) casura constituie *casurarea*, iar obiectul cu casură se denumeşte *casurat*.

Cedare, cedează, cedat (pl. cedări, cedaţi, cedate). Pentru cazul general, când referirea se face la lucruri, *a ceda* (fr. céder) reiterează faptul de a nu corespunde unor acţiuni normale fizice, mecanice, termice, mixte etc., lucrurile respective distingându-se prin evoluţii cu manifestări neconforme (deformări, distorsionări, fisurări, ruperi, fracturări etc.). Ca urmare, se spune că asemenea lucruri *cedează*. Acţiunea de a ceda şi rezultatul acesteia constituie *cedarea* propriu-zisă, obiectul în cauză denumindu-se *cedat*.

În Teoria Fiabilității și Ingineria Securității Tehnice, prin *cedare* (sin. cădere, în limbajul tradițional al fiabilității privilegiate și sin. defectare, în limbajul practic al ingineriei mecanice sau tehnologice) se înțelege încetarea aptitudinii unui element, dispozitiv, sistem etc. de a-și îndeplini funcția specificată, astfel definită cedarea putând fi: primară, secundară, bruscă, progresivă, parțială, totală, intermitentă, critică, catastrofală, minoră, majoră, considerată, neconsiderată, prin degradare, datorită uzării, cauzată de suprasolicitări fizice, cauzată de vicii ascunse, elastică, inelastică (plastică) ș.a.m.d.

Colaps, colapsare, colapsat (pl. colapsuri, colapsări, colapsați, colapsate). Potrivit terminologiei medicale, care l-a și consacrat ca atare, *colápsul* (lat., fr. collapsus) - atenție la accentuare! - exprimă insuficiență circulatorie periferică, manifestată prin pierderea oricărei forțe, diminuarea extraordinară a tensiunii arteriale, puls rapid și foarte slab etc.

Așadar, decurgând din latinescul "collapsus", cu semnificație directă de "prăbușire" intempestivă sau indirectă de "turtire" brutală, *cólapsul* (atenție la accentuare!) tehnic se identifică cu oricare dintre formele de exteriorizare practică (burdușire, scofâlcire, diferite alte distorsiuni ale formei de referință etc.) a pierderii de stabilitate, din unghiul de privire al formei constructiv-geometrice, în cazul componentelor, structurilor și sistemelor tehnice de tip înveliș, tubulatură, recipient, aparat tehnologic, rezervor, cupolă etc. Termenii tehnici de aceeași speță sunt flambajul (flambarea, flambat, flambate; pl. flambaje, flambări, flambați, flambate), în condițiile componentelor structurale de tip bară/grindă și voalajul (voalarea, voalat, voalate; pl. voalaje, voalări, voalați, voalate), în circumstanțele componentelor structurale sau structurilor propriu-zise de tip placă/pânză subțire.

Colapsárea este faptul de a (se) colapsa, a ajunge în starea de cólaps, iar adjectivul - de regulă substantivat - *colapsat* se referă la ceea ce se implică în cólaps, cu consecințe directe.

Contor, contorizare, contorizat (pl. contoare, contorizări, contorizați, contorizate). În limbajul specific domeniului metrologic, prin contór (fr. comptoir, germ. Kontor) se înțelege instrumentul care însumează valorile unei mărimi într-un interval de timp și, uneori, care înregistrează valorile mărimii măsurate sau urmărite în intervalul de timp respectiv. Cu semnificația sa larg înțeleasă, contorul este un aparat de măsurare, în limitele unei durate determinate, a cantităților consumate de apă, de energie (electrică, termică etc.), de gaze ș.a. Din punctul de vedere cibernetic, însă, contorul este un numărător, respectiv un mecanism care totalizează - cu sau fără stocare - informații dintre cele mai diferite (impulsuri, particule, rotații, frecvențe, cedări, avarii, accidente etc.). *Contorizarea* constituie ansamblul acțiunilor pe care le efectuează contorul, adică faptul de a (se) contoriza. Evident, mărimile - inclusiv informațiile - supuse contorizării se numesc *contorizate.*

Defect, defectare, defectat, defecțiune, defectuos, defectuozitate (pl. defecte, defectări, defectați, defectate, defecțiuni, defectuoși, defectuoase, defectuozități). Din punctul de vedere ingineresc, de la caz la caz, prin *defect* (lat. defectus, germ. Defekt) se poate înțelege: • oricare imperfecțiune materială, fizică, geometrică, de stare, de configurare geometrică etc.; • oricare deranjament, deteriorare sau stricăciune care obstrucționează funcționarea normală (sau normată) a unui sistem tehnic nominalizat (aparat, mașină, instalație, conductă, recipient, reactor tehnologic, rezervor etc., elemente și componente ale acestora ș.a.m.d.); • tot ceea ce constituie abatere față de anumite prescripții, reguli, norme, coduri, instrucțiuni etc. stabilite - pentru circumstanțe definite - într-un domeniu precizat ca atare. Acțiunea de a (se) defecta și rezultatul acesteia, împreună sau distinct, constituie o *defectare*, obiectul ca atare fiind afectat (cu defect, cu defecte, stricat) denumindu-se *defectat.* Tot defectare constituie (în tehnică) și pierderea - prin uzare sau prin avariere (rupere, distrugere, deformare, distorsionare, vibrare etc.) - a însușirilor unui sistem tehnic corespunzător asigurării condițiilor normale de serviciu.

Când defectul împiedică buna funcționare a unui sistem tehnic dat (mașină, aparat, mecanism etc.) sau desfășurarea normală a unei anumite acțiuni, atunci se are de-a face cu o *defecțiune.* Existența defectelor se atestă prin termenul *defectuos* (adică cu defecte), iar starea de defecțiune se relevează prin termenul mai rar întâlnit de *defectuozitate.*

Așadar, prin *a (se) defecta* trebuie înțeles *a avea sau a acumula (cel puțin) un defect sau o defecțiune.* Potrivit terminologiei consacrate de Fiabilitate a Sistemelor, *defectarea* (sin. căderea, cedarea, avariereaavaria, accidentarea-accidentul) se definește ca fiind încetarea aptitudinii unui element sau dispozitiv, unei componente, unui sistem tehnic oarecare (mașină, aparat, utilaj etc.) ș.a. de a-și îndeplini funcția specificată. Astfel definită, defectarea poate fi: datorită utilizării necorespunzătoare; inerentă (proprie, internă, intrinsecă); primară (independentă) sau secundară (dependentă); datorită uzării (uzurii), coroziunii, oxidării, carburării, decarburării, eroziunii, cavitației etc.; bruscă (instantanee, cvasiinstantanee, brutală, rapidă) sau

progresivă (treptată, gradată, lentă, în timp, cu timpul); parțială sau totală (completă); intermitentă (temporară, alternativă, discontinuă); catastrofală (catastrofică); prin degradare (prin derivă de parametru, prin deteriorare); considerată (relevantă, evaluată prin calcul, evaluată de calcul) sau neconsiderată (nerelevantă, neevaluată prin calcul); critică; majoră (determinantă, importantă, semnificativă) sau minoră (neimportantă, nesemnificativă, nedeterminantă).

Drept cauze ale defectării se consideră oricare dintre circumstanțele - legate de proiectarea, fabricarea sau utilizarea (exploatarea) elementelor, componentelor, sistemelor tehnice etc. - care conduc, pot conduce sau au condus la instalarea unei stări de defecte. În prezent și de regulă, activitatea tehnologică eficientă a devenit imposibilă în afara însușirii și implementării practice a conceptelor moderne de defect critic, defect admisibil, defect geometric, defect de formă, defect de material, defect de structură, defect asociat (de material și de formă, de material și de structură) etc.

Defectabil, defectabilitate (pl. defectabili, defectabile). Aptitudinea unui material tehnic, unui element, unei componente, unui sistem tehnic etc., în condiții date de punere în operă și valorificare corespunzătoare, de a fi *defectabile (e)*, adică de a implica o anume stare de defecte (defectare, defecțiune), se numește *defectabilitate*. Transpuse în scopuri practice sub formă de elemente, componente, utilaje diverse, instalații ș.a., așadar, materialele tehnice reale, industriale, nu sunt și nu pot fi perfecte, adică lipsite de defecte. Defectele respective pot fi, însă, *admise* (admisibile, permise, acceptabile) sau *neadmise* (inadmisibile, nepermise, inacceptabile), bineînțeles, în baza unor criterii științifice de fundamentare. Evident și înainte de toate, aceasta presupune detectarea defectelor folosind modalități nedistructive, identificarea lor ca natură și cuantificarea corespunzătoare ca forme, tipuri și dimensiuni.

Defectologie, defectometrie, defectoscopie (pl. defectometrii, defectoscopii). Disciplina științifică modernă, care se ocupă cu studiul materialelor tehnice, elementelor, componentelor, structurilor și sistemelor tehnice ș.a. *cu defecte*, adică reale, în mod deosebit aprofundând problematica și implicațiile detectării și localizării, calitative și/sau cantitative, a defectelor propriu-zise, se numește *defectologie* (lat. defectus + gr. logos→știință; rus. defektologhiia).

Partea din Defectologie, al cărei obiect de studiu îl constituie modalitățile, metodele, procedeele și mijloacele, în unitatea și ansamblul lor, utilizate practic pentru identificarea naturii defectelor și pentru cuantificarea defectelor ca pondere cantitativă, formă geometrică și dimensiuni, se numește defectometrie (lat. defectus + gr. metron→măsură, măsurare). Aparatele și alte mijloace, folosite în sensul strict al "măsurării" defectelor (ca natură, formă și dimensiuni), se denumesc *defectometre*, aici avându-se în atenție următoarele semnificații:

- pentru *măsură* → valoarea unei mărimi, determinată prin raportare la o unitate prestabilită;
- pentru *măsurare* → acțiunea de a (se) măsura, respectiv determinarea valorii unei mărimi în raport cu cea corespunzătoare unei mărimi-etalon; măsurarea poate fi absolută, directă, indirectă, relativă inițială (de referință), intermediară, finală etc.

Partea din Defectologie, al cărei obiect de studiu îl constituie metodele, procedeele și mijloacele, de asemenea în unitatea și ansamblul lor, folosite practic pentru examinarea materialelor și elementelor/componentelor/structurilor/sistemelor etc., în scopul descoperirii defectelor (neomogenitățile de structură constitutivă și de caracteristici fizico-mecanice; discontinuităților de structură constructivă și/sau geometrice ș.a.) acestora, se denumește *defectoscopie* (lat. defectus + gr. skopein → examinare; germ. defektoskopie; rus. defektoskopiia). Aparatele și alte mijloace, folosite în sensul strict al detectării defectelor (prin control-examinare-cercetare) se numesc *defectoscoape* (fr. défectoscope; rus. defektoskop), aici avându-se în vedere următoarele semnificații:

- pentru *control* → analiza permanentă sau periodică a unei stări fizice, a unor activități tehnologice, a unei situații de fapt etc., astfel urmărindu-li-se evoluția sau desfășurarea și putându-se adopta, oportun, deciziile care se impun;
- pentru *examinare* → operația de evaluare a caracteristicilor unui material sauelement/ componentă/ structură/sistem etc. tehnic(ă) fără implicarea vreunei solicitări (examinare macroscopică, microscopică, distructivă, nedistructivă, pe probe, in situ etc.);
- pentru *cercetare* → acțiunea de a (se) cerceta, respectiv de a (se) examina cu atenție sau de a (se) observa cu răbdare și rezultatul său.

Prin metodele sale de cunoaștere - defectoscopie și defectometrie -, defectologia poate asigura determinarea precisă a stării de defecte (oricum inevitabile) din materialele tehnice aflate în stadiile de elaborare, de semifabricat sau de punere în operă sub formă de elemente, componente, structuri, sisteme etc.,

tehnici implicate în exploatarea tehnologică, respectiv poate fundamenta un diagnostic tehnic, ca scop final facilitând o diagnoză (diagnosticare) tehnică.

Degradare, deteriorare, distrugere (pl. degradări, deteriorări, distrugeri). Cu semnificația sa reflexivă privind sistemele tehnice, obiectele și materialele de asemenea tehnice, verbul *a degrada* se identifică prin a se strica, a se deteriora, a se ruina (lat. degradare fr. dégrader). Acțiunea de a (se) degrada și rezultatul ei, respectiv procesul de schimbare în rău (stricare, deteriorare, ruinare), constituie așa-numita *degradare* (pl. degradări - a se prefera ca terminologie) sau degradație (pl. degradații - a se evita ca terminologie; fr. dégradation). Obiectele, materialele, elementele, componentele, sistemele, structurile tehnice etc. care și-au pierdut calitățile prin degradare, respectiv prin stricare, deteriorare sau ruinare, se denumesc *degradate*(ți). În Tehnică, prin *degradare* se mai înțelege orice schimbare, modificare sau depreciere a calităților unui material, ale unor piese sau ale unui sistem tehnic, care le diminuează valoarea dintr-un anumit punct de vedere.

În limbajul tehnic și mai ales în cel folosit în practica tehnologică industrială, *a (se) deteriora* (lat. *deteriorare*; fr. détériorer) este sinonim cu a (se) uza sau a (se) strica, ca urmare a unei întrebuințări îndelungate, a unui accident, a unei anumite cedări (de ex. prin fisurare) etc. Acțiunea de a (se) deteriora și rezultatul acesteia (uzare, stricare, fisurare, corodare, oxidare, erodare, carburare etc.) constituie *deteriorarea* (sinonim, degradarea; fr. détérioration), obiectele ca atare afectate denumindu-se *deteriorate*(ți).

Cu semnificația sa largă, *a distruge* (it. distruggere) înseamnă a face - prin stricare, spargere, plesnire, nimicire, demolare, fragmentare, dislocare, descompunere etc. - să nu mai existe, în integritatea sa și, deci, ca atare, un obiect, un element, un sistem, un lucru ș.a.m.d. Acțiunea de a (se) distruge și rezultatele corespunzătoare acesteia constituie *distrugerea* (fr. destruction) propriu-zisă, factorul cauzator se denumește *distrugător* (distrugători, distrugătoare; fr. destructeur), mai rar, *distructiv* (distructivă, distructivi, distructive; fr. destructif), de cele mai multe ori, sau *destructiv* (destructivă, destructivi, destructive), ca variantă, iar obiectul care a suportat acțiunea în discuție, prin urmare nemaiexistând de sine stătător, devine *distrus* (distrusă, distruși, distruse).

Implicând disfuncții (germ. Disfunktion; it. disfunzione) într-o măsură mai mică sau mai mare, degradarea și deteriorarea, spre deosebire de distrugere, nu presupune "dispariția" obiectului, elementului, sistemului etc. ale cărui calități au fost depreciate.

Diagnostic, diagnosticare, diagnoză (pl. diagnostice, diagnosticări, diagnoze). Determinarea precisă la un moment anumit a stării (normale, anormale, de defecte etc.) corespunzătoare unui element, unei componente sau structuri, unui sistem tehnic etc., pe baza datelor obținute prin măsurări, contorizări, controale, examinări, cercetări, monitorizări etc., efectuate în circumstanțe nedistructive, semidistructive sau distructive, constituie un *diagnostic* (fr. diagnostic) *tehnic* sau o *diagnoză* (fr. diagnose; gr. diagnosis; dia → prin, gnosis → cunoaștere) tehnică. Faptul de *a diagnostica* (fr. diagnostiquer), adică de a stabili diagnosticul, se denumește *diagnosticare* (în cazul de față, *tehnică*), iar cel căruia i se atribuie faptul respectiv este un *diagnostician* (diagnosticiană, diagnosticieni), bineînțeles, în domeniul tehnic.

Decurge de aici că diagnosticarea tehnică a cedărilor, în particular și diagnoza tehnică discretă sau continuă, în general, constituie atribute cu totul indispensabile ale oricăror acțiuni de supraveghere tehnică - activă sau pasivă - în exploatarea tehnologică modernă.

Discontinuitate (pl. discontinuități). Într-o accepțiune cu semnificație generală, prin *discontinuitate* (fr. discontinuité) se înțelege lipsa de continuitate într-un anumit mediu (solid, lichid, fizic, social etc.). În limbajul privilegiat (mat., fiz., tehn.), însă, discontinuitatea se identifică cu variația bruscă și în salturi a valorii unei mărimi, respectiv cu trecerea de la o valoare la alta, îndepărtată de precedenta, a unei mărimi nominalizate.

Disfuncție (pl. disfuncții). Din punctul de vedere tehnic, *disfuncția* (germ. Disfunktion; it. disfunzione) se înțelege ca diminuare a adaptării sau reducere a integrării unui subsistem la sistemul din care face parte. O dată instalată disfuncția, sistemul în cauză se spune că este într-o stare de disfuncționalitate.

Eveniment (pl. evenimente). Ca semnificație generală, prin *eveniment* (lat. evenire; fr. événement) se înțelege oricare întâmplare importantă și orice fapt de mare însemnătate. În teoria informației, însă, evenimentul semnifică oricare *fenomen local și instantaneu*, respectiv orice *stare locală și instantanee*. Din punctul de vedere matematic, evenimentul este o noțiune de bază din domeniul teoriei probabilităților, noțiune care exprimă producerea sau neproducerea unui fenomen în cadrul unui experiment. Prin urmare, ca semnificație tehnică, oricare stare de cedare intempestivă, avariere, accidentare, distrugere etc. constituie un eveniment (bineînțeles, tehnic).

Fisură, fisurare, fisurat (pl. fisuri, fisurări, fisurați, fisurate). Acordând prioritate criteriului formei, tehnica înțelege - de la caz la caz - *prin fisură* (lat. fissura; fr. fissure) fie o discontinuitate filiformă de suprafață (indiferent de adâncime), fie o crăpătură îngustă, fie o plesnitură (casură) la suprafață sau în

interiorul unui corp solid. Acțiunea de a (se) fisura - respectiv de a produce sau de a căpăta fisuri - se denumește *fisurare* (fr. fissurer), corpurile solide cu fisuri fiind, prin urmare, corpuri *fisurate*.

Fisurarea este - întotdeauna - o deteriorare, respectiv o degradare, care poate sau nu degenera într-o distrugere, dar care niciodată nu se poate constitui într-o așa-zisă rupere.

Fractură, fractografie, fracturare, fracturat (pl. fracturi, fractografii, fracturări, fracturați, fracturate). În limbajul tehnic indigen și cu semnificație generalizată, prin *fractură* (lat. fractura; fr. fracture; engl. fracture) se înțelege suprafața neregulată rezultată în urma unei cedări distructive brutale, a unei plesniri, a spargerii unui obiect etc., adeseori acceptându-se identitate terminologică între fractură și casură. A produce sau a fi afectat de către o fractură se redă prin *a fractura* (fr. fracturer), acțiunea corespunzătoare, adică acțiunea de a (se) fractura - de a (se) fisura instabil (respectiv în regimul stadiului critic) - și rezultatele sale, se numește *fracturare* (engl. fracturing), iar corpurile ca atare afectate se denumesc *fracturate*.

Disciplina științifică modernă, al cărui obiect principal de studiu îl constituie mecanismele fracturării și analiza fracturilor, este consacrată sub denumirea de *fractografie* (lat. fractura + gr. graphein → descriere, transcriere, analiză), aceasta fundamentând elaborarea de fractografii → analize și diagnoze ale fracturării.

Monitorizare, supraveghere, securitate (pl. monitorizări, supravegheri). Din punctul de vedere general lingvistic, prin *a supraveghea* (supra-veghea, fr. surveiller) se înțelege a observa, a păzi cu autoritate (cu grijă, cu atenție), a avea în permanență sub control. Acțiunea de a supraveghea, respectiv de a avea (ceva) în supraveghere, de a avea în atenție sau de a avea misiunea spre a supraveghea (ceva) și rezultatul ei constituie ceea ce se numește *supraveghere*.

Supraveghere tehnică (fără pl.) reprezintă forma generală, fundamentală, a activității înfăptuite de către organismele special abilitate (de tip ISCIR - România, TÜV sau TuV - Germania, NBBI - S.U.A. etc.), constând în supravegherea respectării legislației tehnice - prescripții tehnice (PT), coduri, norme ș.a. - de către ministerele economice și celelalte organe ale administrației de stat, regiile autonome, societățile comerciale, personalul tehnic de specialitate, întreprinzătorii etc.

Faptul de a fi la adăpost de orice pericol, cultivându-se sentimentul de încredere și de liniște, respectiv de protecție și/sau de apărare, constituie ceea ce, în general, se denumește *securitate* (lat. securitas, securitatis; fr. sécurité).

Securitatea tehnică (fără pl.) se definește ca fiind starea raporturilor dintre diferite elemente, componente, structuri sau sisteme tehnice, în general, respectiv dintre un anumit element (componentă, structură) sau sistem tehnic și mediul înconjurător ori om, în particular, starea respectivă fiind creată ca urmare a impunerii aplicării și respectării anumitor măsuri manageriale, tehnico-organizatorice, în scopul prevenirii și combaterii avariilor sau/și accidentelor. Prin urmare, securitatea tehnică asigură impunerea, aplicarea și respectarea măsurilor manageriale cu caracter tehnico-organizatoric, prevăzute în documentația tehnică de referință (studii, proiecte, analize etc.), cu intenția declarată de predicție a stărilor potențiale de avarie și/sau de accident.

Cu semnificația sa tranzitivă, a *monitoriza* (engl. monitoring) înseamnă a supraveghea, a (se) informa, a controla, a semnaliza și chiar a comanda prin intermediul monitorului (monitoarelor) sau al altui(altor) aparat(e) specializat(e). Acțiunea de a monitoriza și rezultatul ei, în practica inginerească, se regăsesc sub denumirea de *monitorizare* (monitorizat, monitorizați, monitorizate).

Rupere, ruptură, rupt (pl. ruperi, rupturi, rupți, rupte). În limbajul tradițional al Rezistenței Materialelor, *a rupe* (lat. rumpere) se identifică prin a distruge continuitatea unui material solid etalon (fără defecte, deci ideal), pe întreaga sa secțiune, sub acțiunea unor solicitări mecanice sau a despărți - intenționat - un obiect, de asemenea etalon (fără defecte, deci ideal), în două sau mai multe fragmente. Mai mult sau mai puțin acceptabil, prin a rupe se mai înțelege a distruge un obiect prin întrebuințare, sfărâmare, spargere, sfâșiere.

Acțiunea de a (se) rupe - distruge continuitatea unui material solid etalon, tehnic perfect, pe întreaga sa secțiune, sub acțiunea unor solicitări - și rezultatele corespunzătoare ei, în general, constituie *ruperea* propriu-zisă. Faptul de a se rupe, adică de întrerupere a continuității materiale, de asemenea locul în care un obiect este rupt, se denumește *ruptură*. Obiectele pe care s-a materializat ruperea, într-una din alternativele enumerate anterior, se denumesc *rupte*.

Așadar, ruperea, care se referă la obiectele materiale de speța celui etalon, tehnic perfect (fără defecte), cu care se operează în Rezistența Materialelor, niciodată nu este și nu poate fi o degradare sau o deteriorare (cum este fisurarea), întotdeauna identificându-se cu o distrugere (cum este fracturarea).

Șevron (pl. șevroane). Referindu-se la macrorelieful din casură, din fractură sau din ruptură, șevronul (fr. chevron; rus. șevron, șevronnîi) este termenul prin care se relevă configurațiile în unghi, în "V" sau în săgeată. Prin urmare, o casură/fractură/ruptură șevronată, adică cu șevroane, este cea al cărei macrorelief primar este structurat din configurații în formă de șevron.

KLAUS LANKENAU

Centrul de informare specializată FIZ Karlsruhe și rețeaua internațională de informare științifică și tehnică STN International

C.Z.: 002

The specialized information has recently become an acute necessity, because of the exponential growth of the knowledge volume.
The article presents the specialized information programmes under way in Germany, as well as the support the Federal Government grants in setting up a modern structure of specialized information centres and for promoting the international cooperation in this field.
The paper informs then in detail about the organization and services offered by FIZ Karlsruhe, about the set up of STN International in order to expand the databases range and apply an integrated networks and computers system.

Informarea specializată nu este numai un fenomen de infrastructură, care însoțește știința modernă, ci își are originea la începuturile secolului trecut, cel puțin din punctul de vedere al unor domenii științifice.

Informarea specializată a devenit o necesitate din ce în ce mai stringentă odată cu creșterea volumului de cunoștințe. "În domeniul chimiei organice, în perioada 1830-1960, literatura a prezentat cam 1,5 mil. compuși. În perioada 1961-1980, adică în numai 20 de ani, s-au mai adăugat încă 3,5 mil." [1]. Se pot stabili indici comparabili pentru volumul de informații cu creștere exponențială și din alte domenii. Producția de masă a informațiilor - începută odată cu industrializarea - urmărește ca aceste informații să poată fi căutate și regăsite, pentru a conferi o bază activităților de cercetare și dezvoltare și pentru a evita paralelismele în muncă. Când calculatoarele moderne și tehnicile de comunicație au fost puse la dispoziția informației specializate, a apărut o nouă dimensiune cantitativă și calitativă și au fost create sistemele moderne, specializate, de informare, cu sarcina de a prelucra și a pune la dispoziție informații științifice.

Doi factori legați de producția cunoștințelor moderne trebuie subliniați:

În primul rând, cunoștințele existente nu au nici o valoare dacă nu sunt puse la dispoziție, la momentul și la locul potrivit, respectiv dacă nu există sisteme de informare care să facă posibilă regăsirea cunoștințelor potențiale și punerea lor la dispoziție.

În al doilea rând, producția cunoștințelor constituie un proces internațional, cu un caracter competitiv.

În consecință, informațiile asupra cunoștințelor trebuie să acopere spectrul internațional, dacă se urmărește funcționarea sistemului.

Politici de informare specializată în Germania

Faza de concepție a sistemelor moderne de informare și documentare din RFG s-a situat între începutul deceniului al șaptelea până spre mijlocul deceniului al optulea. Asta nu înseamnă, însă, că înainte nu au avut loc activități de documentare științifică. Documentarea științifică se efectua, însă, de către o serie de organizații mici și nu se baza pe un sprijin guvernamental central. În 1962, experți în domeniu și-au exprimat opinia că documentarea - ca bază a activității științifice - are o importanță decisivă pentru o țară și, deci, ar trebui alocate fonduri corespunzătoare în acest scop. Guvernul federal și-a asumat oficial răspunderea pentru acest domeniu în 1967 [2].

Prin "Programul Guvernului Federal de Promovare a Informării și Documentării (Programul I & D) 1974-

KLAUS LANKENAU, Centrul de Informare Specializată, Karlsruhe, Societatea pentru Informare Științifică și Tehnică mbH

1977", guvernul a deschis un nou câmp activităților federale, etapă care ridică probleme, având în vedere spectrul variat de interes manifestat de guvernul federal, statele federale și organismele de documentare și informare publică și privată. Guvernul și-a explicat intervenția cu argumentul că măsurile luate anterior nu au fost adecvate pentru a face față problemelor din ce în ce mai legate de informare și au demonstrat că pentru domenii importante nu există deloc servicii de informare. Printre altele, se spune în acest Program I & D că "o varietate nestructurată de mijloace de informare și documentare, cu eficiențe diferite și activități de informare diferite" [3] ar fi un obstacol în dezvoltarea unei activități I & D satisfăcătoare. În consecință, programul își propune să crească eficiența informării și documentării, creând o structură de informare cu centre de informare specializate, a cărei consecință va fi introducerea unei ordini în activitățile de informare și documentare - la momentul respectiv existând aproape 200 de organizații de acest tip.

În cadrul primului Program I & D s-au înființat sau format, prin fuzionarea unor unități mai mici, 12 centre de informare specializată și s-au luat măsuri pentru a îmbunătăți asigurarea informațiilor în bibliotecile cu profil științific, în cercetarea și dezvoltarea științelor informării, precum și în educarea și pregătirea experților în informare.

Prin "Programul Specializat de informare 1985-1988 al Guvernului Federal" s-au continuat politicile informării, însă, în același timp, s-a produs o nouă orientare. Această nouă orientare urma să aducă lumină în problema "dacă informațiile specializate constituie o infrastructură, care va fi pusă la dispoziție de către Stat, sau dacă sunt o piață pe care Statul fixează condițiile generale. Aceasta însemna să se decidă dacă anumite sectoare vor fi lăsate la dispoziția inițiativei particulare, dacă anumite servicii de informare particulare specializate din anumite domenii vor fi promovate cu ajutorul fondurilor publice, sau dacă anumite domenii vor rămâne la dispoziția Statului." [4]. Programul își propune să promoveze informarea specializată, strict orientată pe teme și piețe, pentru "a acoperi în mod succesiv necesitățile financiare legate de informațiile specializate solicitate" și "să evalueze structurile organizațiilor I & D pentru obținerea unor eficiențe superioare, mai ales în privința comercializării." [5].

Un motiv pentru această nouă orientare a fost acela că, odată cu introducerea informării electronice specializate, a apărut un nou tip de produs, iar costurile de punere la dispoziție a serviciilor electronice de informare sunt foarte ridicate. Cererea pentru o orientare sporită spre piață nu a însemnat retragerea Statului din domeniul informării și documentării. Semnificația constă în faptul că motivele suprasociale sau general economice "sunt decisive în promovarea informării specializate", ținând seama că "sunt implicate domenii ale cercetării de bază, care constituie obiective ale Statului în cadrul totalității serviciilor pe care acesta trebuie să le asigure cetățenilor sau este vorba de proiecte costisitoare, cu grad înalt de risc, pe termen lung, care ar solicita mult prea mult o întreprindere particulară. Promovarea se bazează pe principiul subsidiarității, adică inițiativele particulare au prioritate la ajutorul acordat de Stat, dar va trebui evitată intervenția în competiție." [6].

Din cauza acestei noi orientări, în legătură cu modificările pieței mondiale și anume trecerea de la informarea de specialitate la o informare electronică de specialitate precum și din cauza costurilor imense de obținere și punere la dispoziție a informațiilor, organizațiile de informare specializată au fost forțate să mărească raportul cost/beneficiu și să acționeze cu o mai mare orientare către piață. Această cerință nu s-a modificat până în prezent și mai ales producătorii de baze de date științifice/tehnice se confruntă cu probleme considerabile. Motivul este că, în ciuda ratelor înalte de creștere, utilizarea informării electronice specializate nu vine încă de la sine. Măsurile Programului de Informare Specializată 1985-1988 cuprind ca puncte focale producerea și accesul la informarea specializată, precum și promovarea științelor informării și a cooperării internaționale. În ceea ce privește acest ultim aspect, Programul pentru 1985-1988 accentuează mult mai mult decât primul Program I & D internaționalizarea informării electronice tehnico-științifice și scoate în evidență necesitatea ca informarea internațională specializată să fie pusă la dispoziție în Germania, în timp ce informarea specializată din Germania să fie pusă la dispoziție în străinătate. Tot aici este subliniată și importanța posibilităților de telecomunicare ca o condiție preliminară semnificativă pentru formele moderne de asigurare a informării. În acest context s-a situat și prezența Germaniei într-un sistem on-line de servicii internaționale, STN International - The Scientific & Technical Network - administrat, actualizat și distribuit de FIZ Karlsruhe, Chemical Abstracts Service (CAS) în Columbus/Ohio, SUA și Japan Information Centre of Information of Science and Technology (JICSI) - Tokio, Japonia.

Cel mai recent "Program de Informare Specializată al Guvernului Federal 1990-1994" se bazează pe

faptul că sunt necesare în continuare măsuri de asigurare a fluxului de informații în știință, cercetare, industrie, guvern și societate. Se menționează în mod special faptul că aceste măsuri se referă și la continuarea programelor precedente [7]. Se confirmă relația dintre industrie și Stat în domeniul informării specializate, așa cum se formulează în Programul de Informare Specializată 1985-1988.

Măsurile de promovare se vor orienta după principiul subsidiarității. Statul poate sprijini inițiativele particulare, dar nu va influența structurile de piață; Statul își va orienta măsurile în special către aspectele suprasociale și general economice.

FIZ Karlsruhe

Fiz Karlsruhe - Fachinformationszentrum Karlsruhe Gesellschaft fuer Wissenschaftlichtechnische Information m.b.H. - a fost înființat în cadrul primului Program Guvernamental de Promovare a Informării și Documentării, din 1977. Principalele domenii tematice incluse în FIZ Karlsruhe sunt fizica și astronomia, aeronautica și astronautica, cercetările spațiale, matematica, știința computerelor, energia și tehnologia. Acestea sunt domeniile în care FIZ Karlsruhe produce baze de date și, împreună cu bazele de date elaborate de alți producători din alte domenii tematice științifice, le oferă baze de date prin intermediul STN International.

Denumirea inițială a FIZ Karlsruhe a fost "FIZ Energy Physics Mathematics GmbH". Au fost integrate cinci organizații I & D pentru a crea o structură uniformă și eficientă. În consecință, în statut se precizează: "Organizația are sarcina de a asigura sau pune la dispoziție servicii de informare tehnică și științifică din domeniile tematice astronomie și astrofizică; energie; cercetare și tehnologii nucleare; aeronautică și astronautică, cercetări spațiale; matematică; fizică și să efectueze activități corespunzătoare. Organizația mai deține facilități active și în alte domenii ale științei și tehnologiei, care depășesc acest profil. Corporația va coopera cu alte sedii și organizații din același domeniu de informare, din țară și străinătate." Partenerii sau "acționarii" FIZ Karlsruhe sunt Guvernul Federal și landurile, ca și DPG (German Physical Society), FHG (Fraunhofer Society for the Promotion of Applied Research), MPG (Max Planck Society for the Promotion of Sciences), VDI (Association of German Engineers), GI (Society for Computer Science) și DMV (German Union of Mathematicians).

FIZ Karlsruhe are un personal de aproximativ 350 angajați și un buget anual de aproximativ 50 mil. DM.

Servicii și organizarea FIZ Karlsruhe

În sarcinile FIZ Karlsruhe se includ următoarele activități:

Producerea bazelor de date și exploatarea calculatorului central (host) pentru accesul direct la aceste baze de date ca și la bazele de date ale altor producători, achiziționarea de literatură originală, servicii de livrare a documentelor, servicii de producere și diseminare a informațiilor tipărite și a altor publicații, servicii pe bandă magnetică, efectuarea de cercetări curente (DSI) și retrospective.

Producerea bazelor de date

Bazele de date se produc în trei departamente, în funcție de subiectul abordat:

- Departamentul de Energie și Tehnologie acoperă domeniile de cercetare și tehnologie energetică, cercetări și inginerie nucleară, aeronautică și astronautică, cercetări spațiale și alte domenii tehnologice înrudite. Pentru bazele de date internaționale INIS (International Nuclear Information System) și ENERGY - .se prelucrează literatura națională.
- Departamentul de Fizică și Astronomie se concentrează asupra formării bazei de date PHYS, în cooperare cu Institutul American de Fizică. Versiunea tipărită a PHYS, "Physics Briefs/Physikalische Berichte" este elaborată în comun de FIZ Karlsruhe și DPG (German Physical Society).
- Departamentul de Matematică și Știința Computerelor compilează baze de date din domeniul matematicii și al științei computerelor, precum și revistele de referare "Zentralblatt fuerMathematik/ Mathematics Abstracts" (ZfM) și "Zentralblatt fuer Didaktik der Mathematik (ZDM). Baza de date MATH

este o bază de date bibliografică din domeniul matematicii și domeniilor aplicate; MATHDI este singura bază de date din domeniul educației matematice. COMPUSCIENCE acoperă literatura privind știința computerelor și informatica.

Servicii bibliografice

Serviciul Bibliografic al FIZ Karlsruhe se ocupă de achiziționarea documentelor pentru activitățile de documentare, colectarea literaturii nonconvenționale în domeniile tematice de care răspunde, asigură servicii de referare bibliografică și împrumut și furnizează literatură originală. Pentru a ilustra dimensiunea activității acestui domeniu, iată câteva cifre: în 1991 s-au prelucrat aproximativ 125000 documente, totalul fondului fiind de circa 2,2 mil. documente. S-au prelucrat peste 20000 comenzi și s-au transmis informații bibliografice de 3.000 de ori. Serviciul Bibliografic răspunde și de serviciile de diseminare a informațiilor, cum ar fi acelea ale National Technical Information Service (NTIS) - SUA.

Tehnici de informare și dezvoltare de sisteme

Punctele focale ale Departamentului sunt:

- operațiuni host (pe calculatorul central) și punerea la dispoziție a unor baze de date bibliografice, numerice și faptice pe STN International;
- servicii de acces on-line - pentru utilizatorii interni și externi - la bazele de date ale centrelor "STN Service" din Karlsruhe, Columbus/Ohio și Tokio;
- servicii de acces on-line la bazele de date ale altor centre de informare specializate;
- procesare tehnică pentru producerea bazelor de date și pentru produsele tipărite derivate;
- programare baze de date;
- programare aplicată și dezvoltare de software.

Servicii de informare

În acest departament se iau decizii referitoare la gama de operațiuni legate de baza de date, adică negocieri și contracte cu furnizorii de baze de date, dezvoltarea proiectului unei baze de date, compilarea suportului utilizatorului, efectuarea de activități de marketing și vânzări - inclusiv depistarea utilizatorilor -, administrarea accesului la bazele de date, asigurarea unei permanențe în sprijinul utilizatorilor (help desk), instruirea utilizatorilor, reclamă și relații cu publicul, încheierea de contracte cu utilizatorii, coordonarea activităților agenților de marketing etc.

Dezvoltare și servicii noi

Punerea la dispoziție de informații specializate necesită activități proprii de dezvoltare. Acest departament răspunde de implementare, respectiv se ocupă de designul, programarea și documentația bazelor de date faptice. Exemple de astfel de activități sunt bazele BEILSTEIN și GMELIN. Un alt domeniu de activitate îl reprezintă proiectarea și dezvoltarea produselor program pentru stațiile de lucru și PC-uri.

Cooperare internațională și națională

În afară de cooperarea internațională, care se va trata în cadrul STN International, FIZ colaborează cu următoarele organizații în elaborarea de baze de date:

- International Atomic Energy Agency (IAEA) din Viena. FIZ Karlsruhe participă la elaborarea bazelor de date INIS (International Information System) și ENSDF (Evaluated Nuclear Structure Data); se cooperează și la compilarea datelor legate de energie. FIZ Karlsruhe este centrul național INIS;
- International Energy Agency (IEA). FIZ Karlsruhe cooperează cu IEA la elaborarea de baze de date ENERGY, în cadrul "Energy Technology Data Exchange" (ETDE);
- American Institute of Physics (AIP). Cooperare în elaborarea bazei de date PHYS și a produselor tipărite, corespunzătoare Physikalische Berichte/Physics Briefs;
- National Technical Information Service (NTIS) USA. FIZ Karlsruhe asigură intrările din literatura germană din baza de date;

- European Association for Grey Literature Exploitation (EAGLE). Cooperarea are ca obiect producerea bazei de date SIGLE, care conține literatură neconvențională.

Cooperarea FIZ Karlsruhe la nivel național este diversificată ca și domeniile tematice acoperite. Există o cooperare strânsă cu alte centre de informare, birouri federale, ministere ale landurilor, biblioteci, universități, centre de cercetare, industrie și centre de documentare.

STN International - Rețeaua de Informare Tehnică și Științifică

FIZ Karlsruhe a început, din 1978, să exploateze host-ul INKA (ulterior INKADAT); în 1983 s-au oferit peste 40 baze de date. De la începutul deceniului al nouălea s-a pus problema dacă să se transforme sau nu INKADAT într-o unitate mai cuprinzătoare de știință și tehnologie, deoarece pe termen lung numai unitățile foarte mari vor putea asigura servicii satisfăcătoare. Utilizatorii preferă să nu treacă de la un host la altul, acestea având limbaje diferite de regăsire. O extindere corespunzătoare a gamei de baze de date ar fi însemnat autorizarea a numeroase baze de date și dezvoltarea de software corespunzător - o întreprindere costisitoare.

Înființarea STN International, cu parteneri având același interes și anume extinderea gamei de baze de date oferite, a reprezentat soluția optimă, având în vedere alternativele. Conceptul STN propune conectarea serviciilor complementare ale furnizorilor la tehnicile de telecomunicații, astfel încât sistemul să poată fi utilizat ca un singur calculator central; astfel STN International a devenit un sistem integral de rețele și computere. Aceasta a necesitat, de asemenea, un limbaj uniform de regăsire și un proiect uniform al bazei de date. Deci, bazele de date INKADAT au fost integrate, în mare măsură, în STN până la sfârșitul anului 1988.

STN International a fost înființat în 1983 - cu sprijinul FIZ CHEMIE - de către FIZ Karlsruhe și Chemical Abstracts Service (CAS) al American Chemical Society (ACS). Centrul de Informare pentru Știință și Tehnologie (JICST) din Japonia a venit în 1986, ca un al treilea partener.

CAS - înființat în 1907 - acționează în numele American Chemical Society și are sarcina de a prelucra literatura mondială din domeniul chimiei și ingineriei chimice și pune la dispoziție servicii corespunzătoare, cum ar fi baze de date on-line, cu informații chimice prin STN International. Ca operator al STN Service Center din Columbus/Ohio, CAS pune la dispoziție și alte baze de date științifice. JICST și-a înființat, în 1957, ca o organizație centrală, cu sarcina de a achiziționa, prelucra și difuza informații tehnico-științifice. Centrul exploatează servicii on-line JOIS (JICST Online Information System). Din 1986, JICST a devenit al treilea partener în STN International.

Cele trei centre STN sunt echipate cu hardware similar și software uniform pentru comunicare și regăsire. Bazele de date STN se implementează numai o dată (într-un singur loc). Pentru utilizator nu are importanță dacă bazele de date STN sunt introduse în Europa, SUA sau Japonia; utilizatorul are acces la baza de date prin cel mai apropiat, din punct de vedere geografic, Centru de servicii STN și, deoarece fiecare centru prezintă o ofertă identică, utilizatorul plătește numai costurile legate de telecomunicații la centrul la care se înregistrează. Centrul la care utilizatorul are acces asigură și servicii offline, cum ar fi listingurile și expedierea rezultatelor cercetării. De exemplu, un utilizator STN caută la centrul din Karlsruhe, într-o bază de date încărcată în SUA sau Japonia, după care printările offline, pe care le-a comandat, sunt listate automat și livrate la Karlsruhe.

Sarcinile centrelor STN includ operațiuni legate de baza de date (încărcare, actualizare, întreținerea bazelor de date), exploatarea rețelei de computere, controlul rețelei, operațiuni de contabilitate, imprimarea și expedierea rezultatelor cercetării la utilizatori, asistarea utilizatorilor, facturare, compilarea manualelor și documentației pentru utilizatori, școlarizare, reclamă, marketing etc.

Principiile de bază ale STN sunt:

- Descentralizare, adică fiecare bază de date este încărcată numai o dată în STN;
- Integrare, adică toate bazele de date au un design uniform, putând fi cercetate cu același limbaj de regăsire.

Pe scurt, conceptul STN are următoarele avantaje:

- În ciuda descentralizării, utilizatorul concepe STN ca un singur calculator central;
- Oferta de baze de date este garantată ca și în cazul unui calculator central;
- Costurile de implementare pentru bazele de date create în comun de cele trei centre STN reduc cheltuielile;

- Producătorii de baze de date, care-şi oferă bazele de date prin STN, obţin în mod automat acces la pieţele online europene, americane şi japoneze;
- Reţeaua STN fiind exploatată de partenerii STN pe principiul nonprofit, utilizatorul nu are de suportat dezavantajele, ce decurg din descentralizare, sub forma unor costuri suplimentare de telecomunicaţii.

Bazele de date STN

STN International oferă în prezent circa 160 baze de date, anual adăugându-se 15-20. Bazele de date STN se pot clasifica conform unui grup (segment) de domenii. Unele baze de date fiind interdisciplinare, ele se pot distribui la mai multe grupuri (segmente).

Arhitectură, Construcţii, Planificare urbană

Bazele de date ICONDA şi RSWB reprezintă nucleul acestui grup. ICONDA (International Construction Database) este o bază de date bibliografică care acoperă, la nivel mondial, toată literatura din domeniul construcţiilor şi arhitecturii. Citările sunt în limba engleză, de obicei cu un rezumat. ICONDA este baza de date a Consiliului Internaţional pentru Cercetări, Studii şi Documentare în Domeniul Construcţiilor (CIB). Producătorul este Centrul de Informare pentru Planificări Regionale şi Construcţii Civile (IRB)

RSWB este un fişier bibliografic, cu literatură mondială, referitoare la planificări regionale şi urbane, locuinţe, construcţii şi inginerie civilă. Producătorul este IRB.

Chimie

Cele mai importante baze de date ale acestui segment al STN sunt fişierele CA şi REGISTRY ale CAS. În plus, sunt disponibile bazele de date FIZ Chemie şi ale altor producători - trebuie menţionate în special Institutul Beilstein şi Gmelin, cu bazele de date BEILSTEIN şi GMELIN.

Energie, Tehnologie şi Mediu

Principalele baze de date ale acestor domenii tematice sunt bazele de date pe teme energetice produse la FIZ Karlsruhe în cooperare cu alţii. Se acoperă şi probleme de mediu. Biroul Federal pentru Mediu (UBA) îşi oferă şi el bazele de date prin STN. Partea de tehnologie este reprezentată prin baze de date cu accentul pe inginerie electrică, inginerie şi tehnologie ca şi aplicaţii ale ingineriei (ex. INSPEC, COMPENDEX, VTB).

Matematică şi Ştiinţa computerelor

Matematica este acoperită de fişierul MATH, versiunea electronică a "Mathematics Abstracts". Se mai pun la dispoziţie MATHDI, cu literatură referitoare la educaţia în matematică, şi COMPUSCIENCE, prezentând literatură legată de computere.

Ştiinţe biologice şi Medicină

Fişierele centrale din acest segment sunt baza de date BIOSIS, cu acoperire internaţională a domeniilor Biologic şi Biomedical, şi MEDLINE, baza de date a National Library of Medicine (NLM) - SUA. Vor urma şi alte baze de date medicale.

Informaţii asupra brevetelor

Majoritatea fişierelor pe tematici conţin şi informaţii privind brevetele, dar acest segment se referă numai la bazele de date care conţin exclusiv informaţii de brevete. În afară de unele fişiere, foarte specifice, bazele centrale în acest caz sunt PATDPA şi INPADOC. INPADOC, baza de date a Centrului Internaţional de Documentare pentru Brevete din Viena, este baza de date cea mai cuprinzătoare din lume în domeniul brevetelor. Ea conţine informaţii bibliografice şi date asupra familiilor de brevete şi modele de utilitate ale unui număr de 56 de organizaţii de brevetare, inclusiv Biroul European de Brevete (EPO) şi Organizaţia Mondială de Proprietate Intelectuală (WIPO). Baza de date corespunde publicaţiilor INPADOC Patent Gazette şi INPADOC Legal Status Service. PATDPA, baza de.date germană pentru brevete,conţine bibliografia legată de cereri de brevete şi modele de utilitate înregistrate în Germania şi publicate de Biroul German de Brevete în "Patentblatt", ca şi cereri de brevet adresate EPO şi WIPO cu stipulaţii pentru Germania. PATGRAPH completează PATDPA şi conţine desene, structuri chimice şi ecuaţii matematice complexe ale unor brevete acoperite de PATDPA.

PATDD pune la dispoziție brevetele publicate începând cu 1982 în fosta RDG.

Bazele de date PATOSDE, PATOSEP și PATOSWO conțin informații referitoare la brevete ale Birourilor German și European de Brevete și WIPO. Segmentul a fost suplimentat în decembrie 1993 cu World Patent Index (WPI), una dintre cele mai importante baze de date privind brevetele.

Știința materialelor

Acest segment conține baze de date cu literatură privind proprietățile și aplicațiile materialelor și metalelor, și baze de date numerice cu rezultate ale testărilor materialelor și metalelor.

Fizică

În afară de PHYS și INSPEC mai există, printre altele, baza de date privind cercetarea și tehnologia nucleară INIS, ca și baza de date SPECINFO cu spectrele NMR/IR.

Științe sociale

Pentru tematica științelor sociale, există două baze de date ale IZ Sozialwissenschaften (Centrul de Informații pentru Științele Sociale). FORIS (sisteme de informare în cercetare pentru științele sociale) este o așa-numită bază de date de cercetare, care va fi prezentată mai pe larg ulterior. SOLIS (sistem de informare asupra literaturii din domeniul științelor sociale) conține articole din literatura germană pe teme socio-științifice și din domenii înrudite de aplicație.

Baze de date multidisciplinare

Exemple de baze de date multidisciplinare sunt BIBLIODATA și JICST-E. BIBLIODATA conține informații bibliografice asupra unor cărți, jurnale (nu articole din jurnale!), lucrări prezentate la conferințe, dizertații etc., publicate în teritoriile în care se vorbește germană, adunate și prelucrate pentru RFG de Biblioteca Germană din Frankfurt/Main, ca bibliotecă responsabilă cu arhivele centrale; baza de date mai conține CIP, un serviciu de semnalare bibliografică curentă a noilor publicații.

JICST-E (Fișierul JICST pentru Știință, Tehnologie și Medicină din Japonia - în versiune engleză) este o bază de date bibliografică cu rezumate referitoare la literatura publicată în Japonia după 1985, în toate domeniile științei, tehnologiei și medicinei.

Baze de date privind cercetarea

Bazele de date sunt fișiere care conțin informații asupra unor organisme, facilități și personalități din domeniul cercetării, proiecte de cercetare și date bibliografice asupra publicațiilor privind rezultatele obținute din proiectele de cercetare. Importanța bazelor de date privind cercetarea trebuie apreciată în legătură cu promovarea din ce în ce mai puternică a cercetării și cu creșterea activității de cercetare din ultimii 10-15 ani. Cifrele Ministerului Federal al Cercetării și Tehnologiei demonstrează faptul că cheltuielile de R & D din perioada 1981-1985 au crescut cu 31 %, la 50 mrd.DM pe an; având în vedere inflația, această cifră corespunde la o creștere totală de 17 % sau 4 % pe an.

Astfel, informarea despre cercetare devine din ce în ce mai importantă pentru oamenii de știință și managementul din cercetare. STN oferă în prezent aproape 11 baze de date privind cercetarea, așteptându-se și la altele. Cele deja realizate sunt continuu extinse și actualizate.

Fișiere de instruire

Acestea conțin extrase din bazele de date disponibile, care dau utilizatorului posibilitatea să învețe să desfășoare cercetări online, la costuri reduse. În total, sunt cinci fișiere de instruire.

Politici legate de bazele de date ale STN International

STN International oferă baze de date care sunt produse de parteneri STN, sub licența altor furnizori de baze de date și oferite STN-ului de alți furnizori. O condiție pentru succesul STN International este elaborarea unei filozofii comune. Partenerii STN sunt de acord să se concentreze pe spectrul știință și tehnologie și să acopere cât mai cuprinzător posibil diversele segmente de baze de date, nu numai din punct de vedere bibliografic ci și numeric, cu texte integrale și faptice. Scopul este să se pună la dispoziție o gamă de baze de date, care să satisfacă, cât mai complet, cerințele utilizatorilor.

Partenerii STN au mai căzut de acord ca anumite segmente să fie încărcate în anumite centre ale STN, Columbus/Ohio, Tokio sau Karlsruhe dar, având în vedere complexitatea proiectului, pot exista și excepții de la regulă.

Bazele de date numerice și faptice au trecut, în ultimii ani, în prim plan la STN International, deoarece știința, cercetarea și dezvoltarea au nevoie din ce în ce mai mult de informații, care să poată fi integrate direct în procesul de cercetare. Acest fenomen este însoțit de o tendință foarte clară din partea oamenilor de știință de a-și căuta singuri, direct, informațiile, fără a mai apela la intermediari. STN International va continua și extinde gama acestor tipuri de baze de date.

Bazele de date sunt supuse unui proces continuu: nu numai de întreținere și actualizare, ci și de îmbunătățire și adaptare la evoluția limbajului de regăsire. Această permanentă îmbunătățire a calității bazelor de date existente este - alături de încărcarea de noi fișiere - o parte integrată a politicilor STN International vizând bazele de date.

Concluzii finale

FIZ Karlsruhe este integrat în politica de informare specializată a RFG și în programele corespunzătoare. În conformitate cu aceste programe, FIZ Karlsruhe contribuie la îndeplinirea obiectivelor politicii de informare specializată prin:

- producerea bazelor de date asigură accesul la informații specializate din RFG;
- cooperarea la nivel internațional în producerea de baze de date specializate asigură accesul - în țară - la informarea specializată internațională;
- existența unui calculator host asigură accesul, în Germania, la informațiile specializate internaționale și, pentru străinătate, accesul la informațiile specializate din Germania.

Conceptul de STN și-a demonstrat valoarea. Partenerii STN vor continua să lucreze la acest concept pentru a putea prezenta o rețea atrăgătoare de baze de date în domeniul științei și tehnologiei.

Bibliografie

1.EKKEHARD, F., Băncile de date sunt necesare în chimie?, Mitteilungsblatt: Fachgruppe Chemie-Information, Frankfurt am Main, 1988, 14 p., 20-38, p. 32

2.STROETMANN, K.A. și SCHWUCHOW, W., Journal of Information Science - Principles and Practice, Amsterdam, 18, nr. 3, p. 161, 1992

3.* * * Programul guvernului german pentru încurajarea activității de informare și documentare: (IuD-Programm); 1974-1977, Ministerul pentru Cercetare și Tehnologie din Germania (Publ.: Der Bundesminister fuer Forschung u.Technologie, Referat fur Presse und Offentlichkeitsarbeit), Bonn, 1976, p. 9

4.* * * Programul guvernului german, legat de informațiile specializate 1985-1988, Ministerul pentru Cercetare și Tehnologie din Germania. (Publ.: Der Bundesminister fuer Forschung u.Technologie, Offentlichkeitsarbeit), Bonn, 1985, p. 13

5.* * * Programul guvernului german, legat de informațiile specializate 1985-1988, Ministerul pentru Cercetare și Tehnologie din Germania. (Publ.: Der Bundesminister fuer Forschung u.Technologie, Offentlichkeitsarbeit), Bonn, 1985, p. 13

6.* * * Programul guvernului german, legat de informațiile specializate 1985-1988, Ministerul pentru Cercetare și Tehnologie din Germania. (Publ.: Der Bundesminister fuer Forschung u.Technologie, Offentlichkeitsarbeit), Bonn, 1985, p. 15f.

7.* * * Programul guvernului german, legat de informațiile specializate 1990-1994, Ministerul pentru Cercetare și Tehnologie, (Publ.: Der Bundesminister fuer Forschung u.Technologie, Offentlichkeitsarbeit), Bonn, 1990, p. 11

Perfecționări ale tehnologiei de obținere a metanolului

Subiectele rapoartelor tehnice din cadrul " World Methanol Conference" din Atlanta, includ, printre altele, dezvoltări ale catalizatorilor de sinteză a metanolului, proiectarea unui nou reactor, alte opțiuni de modernizare, producerea amoniacului din gazul de purjare din bucla de sinteză a metanolului și instalații de metanol din materii prime netradiționale.

• În ceea ce privește catalizatorii, se face referire la instalația cu o capacitate de 750000 t/an Methanex Cape Horn din Chile care a fost construită de M.W.Kellogg. Instalația funcționează din 1988, în general, peste capacitatea proiectată. Secția de sinteză a fost dezvoltată în cooperare cu BASF. Gazul de sinteză este produs prin reformare cu abur. Catalizatorul din această instalație se află în patru reactoare adiabatice sferice aranjate în serie. Răcirea este asigurată cu schimbătoare de căldură.

Activitatea catalizatorului pentru perioada inițială de funcționare a fost menținută cu o dezactivare foarte redusă până la oprirea din funcțiune a instalației deși catalizatorul a fost expus la o temperatură peste 330°C în timpul pornirii inițiale, ca rezultat al proastei funcționări în sistemul de completare.

În scopul funcționării instalației pentru perioada următoare, fără schimbarea totală a catalizatorului, s-a căutat o cale de înlocuire parțială a acestuia. După lucrări preparatorii extensive, catalizatorul a fost înlocuit în primele două reactoare, fără probleme. În a doua perioadă de funcționare, cu combinația de catalizator vechi și nou, s-a observat o foarte mică slăbire a activității.

Pentru următoarea perioadă de funcționare, catalizatorul a fost total înlocuit. Pe baza rezultatelor obținute se prevede că funcționarea poate să depășească trei ani fără să fie necesară înlocuirea parțială a catalizatorului. Puritatea metanolului obținut este mult mai bună decât calitatea

"Grade A A".

A fost ales un nou model de reactoare, deoarece s-a constatat că sferele au un cost eficient. Fluxul de gaze în sfere este axial, cu distribuitoare simple și eficiente, asigurând un grad de utilizare de 100% a stratului de catalizator în timp ce se menține o presiune scazută. •

Unul dintre ultimele reactoare proiectate a fost descris la Atlanta. Astfel Hitoshi Nakamura-Toyo Engineering Corporation (TEC) a realizat reactorul MRF-Z, a treia generație de reactoare în instalațiile sale de sinteză a metanolului.

De asemenea Shoji Uematsu-Mitsubishi Gas Chemical Co. (MGC) a prezentat un super convertizor care a fost dezvoltat împreună cu Mitsubishi Heavy Industries (MHI) iar Terry Fitzpatrick - ICI Katalco au introdus convertizorul ARC.

Reactorul MRF (Multi-stage indirect-cooling type Radial Flow) a fost realizat la începutul anilor '80. Compania TTMC din Trinidad și TEC au instalat un reactor MRF cu o capacitate de 260 t/zi în paralel cu reactorul existent tip cu răcire în secția existentă în instalația de sinteză a amoniacului. Instalația a intrat în funcțiune în 1990. În cei trei ani de funcționare, reactorul MRF a asigurat, în medie, o producție de metanol brut echivalentă cu 120% față de capacitatea proiectată și o rată medie de generare a aburului echivalentă cu 120%, reducerea presiunii în reactor a rămas constantă la 34 kPa și activitatea catalizatorului, deși treptat a scăzut, este încă mai mare decât activitatea catalizatorului proiectată.

Încurajată de rezultatele acestea, TEC a realizat o serie de îmbunătățiri la reactorul MRF proiectat. Astfel, ultima versiune este MRF-2 și încorporează următoarele concepte:

- flux radial cu distribuție uniformă a gazelor și cu o mică scădere a presiunii;
- îndepărtarea indirectă a căldurii de reacție din stratul de catalizator prin generarea unei cantități mari de abur.
- tuburi de răcire tip-baionetă pentru accesibilitate, inspectarea ușoară și întreținerea tuburilor;
- circularea apei forțată pentru asigurarea unei structuri constante a fluxului.

Reactorul poate fi utilizat în instalații mici și mari. ICI a aprobat utilizarea reactorului MRF-Z în instalațiile de metanol, la scară industrială. O optimizare detaliată a proiectului pentru MRF-Z a fost recent încheiată pentru o instalație de metanol cu o capacitate de 2600 t/zi.

• Noul convertizor pentru sinteza metanolului MGC/MHI constă dintr-un simplu schimbător de căldură dublu-tubular unde catalizatorul este compact între interiorul și exteriorul tuburilor. Lungimea tuburilor este între 10 și 20 m. MGC și MHI au decis în ianuarie 1992 să demonstreze performanțele superconvertizorului, instalându-l în locul convertizorului cu răcire, într-o instalație cu capacități de 520 t/zi metanol la fabrica Niigata aparținând MGC. Condițiile de proiectare au fost limitate în vederea utilizării echipamentelor existente în instalație, de exemplu: compresorul de gaz de sinteză, schimbătoarele de căldură, conducte etc. Folosirea acestui superconvertizor a început în anul 1993. Acesta s-a dovedit superior convertizorului convențional, atât în ceea ce privește costurile de investiții, cât și în eficiența energiei. Principalul avantaj al superconvertizorului, se bazează pe recuperarea efectivă a căldurii de reacție și conversia înaltă per trecere, care poate să reducă considerabil rata fluxului de gaze reciclate în bucla de sinteză, rezultând o reducere a necesarului de energie pentru circulație și o reducere importantă a necesarului de apă de răcire.

• În afară de modernizarea convertizorului, ICI Katalco a prezentat două alte opțiuni care pot contribui la

creşterea producţiei şi a eficienţei în instalaţiile de metanol existente. Specialişti de la această firmă au schimbat catalizatorii în convertizor şi au adăugat alte echipamente la configuraţia buclei de bază a sintezei.

• Producând amoniac din gazele reziduale din bucla de sinteză a metanolului, costul instalaţiei va fi mai mic cu ~ 30% şi va consuma 15- 20% mai puţină energie.

Compania Kellogg a implementat noul procedeu de sinteză a amoniacului KAAP (Kellogg Advanced Ammonia Process). Procedeul a fost deja utilizat şi de alte firme.

Deoarece biomasa este foarte reactivă, este posibilă utilizarea unei instalaţii de reformare cu abur necatalitică.

Bright Star Technology Inc. a procurat de la Pearson Technologies Inc. un nou procedeu de reformare cu abur pentru transformarea biomasei brute în gaz de sinteză, care poate fi utilizat în fabricarea metanolului sau a altor produse pe bază de gaz de sinteză.

Trei proiecte în stadii mai avansate de dezvoltare vor conduce la producerea metanolului. Două instalaţii vor fi construite lângă instalaţiile existente de metanol. Una din instalaţii va mări producţia totală de metanol prin amestecul de gaz de sinteză derivat din lemn bogat în carbon şi gaz de sinteză bogat în hidrogen, în instalaţia de metanol. Cealaltă, va reduce gazele naturale şi oxigenul alimentat suplimentar într-o altă instalaţie de metanol existentă.

Al treilea proiect cu potenţialul de a fi prima instalaţie la scară industrială, va fi o instalaţie integrată, "de la lemn la metanol" care va produce ~ 350 t/zi metanol din ~ 250 t/zi reziduuri de lemn (complet uscate). Toată producţia va fi destinată pentru carburanţi fie direct utilizaţi, fie ca MTBE.

Nitrogen, nr. 207, ian./febr. 1994, p. 24

L.P.

Instalaţii de cogenerare pentru distrugerea în totalitate a reziduurilor petroliere

Această tehnologie utilizează reziduuri nedorite pentru a produce energie electrică valoroasă şi abur.

O opţiune atrăgătoare pentru rafinori este să construiască o instalaţie de cogenerare în zona în care energia electrică este insuficientă, sau unde reziduurile de combustibili sunt în exces. Disponibilitatea de astfel de reziduuri este în creştere şi include materiale asfaltice, ca de exemplu, reziduuri de la distilarea atmosferică şi la vid. Au fost investigate tehnologii în vederea stabilirii unor scheme alternative de conversie în adâncime cu scopul producerii păcurii fără reziduuri.

Prima schemă se bazează pe conversia înaltă a reziduurilor de la hidrocracare cu producţia maximă a combustibililor pentru transport, a benzinei şi a combustibilului diesel.

A doua schemă produce combustibili de calitate superioară pentru transport. Se aduce reziduul la zero prin cogenerarea aburului şi a energiei. Această schemă are un interes deosebit în diverse ţări din Europa afectate printr-un surplus de reziduuri grele şi prin penuria de energie electrică. Profitabilitatea cogenerării şi a conversiei este echivalentul esenţial pentru preţul produsului în acest caz însă poate deveni foarte diferită când preţurile produselor şi ale energiei electrice sunt schimbate. Costurile investiţiilor pentru o instalaţie de cogenerare sunt mai mari decât pentru o instalaţie de conversie. Însă instalaţia de cogenerare recuperează diferenţa pe termen scurt. Rafinăriile, pe plan mondial asistă la un declin lent şi treptat al calităţii ţiţeiului. Rezultă o creştere a producţiei de păcură reziduală. Pe termen lung, rafinorii aşteaptă să se găsească o rezolvare a reziduurilor cu conţinut înalt de sulf, care măresc dificultăţile datorită restricţiilor impuse, de protecţie a mediului în S.U.A. şi Europa. Compania ENEL de energie electrică din Italia, singura cumpărătoare importantă de păcură pe plan mondial (20 mil t/an), a anunţat recent că nu va mai cumpăra păcură cu conţinut de sulf mai mare de 0,25%, după 1997.

Rafinorii din multe ţări îşi vor modifica configuraţia schemei tehnologice ajungând treptat la zero reziduuri. Cu toate acestea, la preţurile dominante curente pentru ţiţei şi produse petroliere, proiectele pentru instalarea noilor unităţi de conversie, nu sunt viabile. Deciziile de a construi astfel de instalaţii scumpe depind de o serie de factori printre care: tehnologia, economicitatea şi strategia. Însă mult mai importante în viitor vor fi cererile impuse de protecţia mediului, de exemplu limite mult mai riguroase ale emisiilor şi reduceri mult mai drastice în ceea ce priveşte conţinutul de sulf din păcură, fiind inclus şi combustibilul pentru cazane.

Toate procesele de conversie ale reziduurilor realizează produse care necesită alte prelucrări înainte de a deveni combustibili pentru transport. Prin urmare o rafinărie, urmărind conversia reziduului, în primul rând, va evalua dacă există capacitate disponibilă sau o poate face disponibilă prin repunerea în funcţiune a unor instalaţii de hidrotratare, cracare catalitică sau hidrocracare. Dacă nu, atunci trebuie construite noi instalaţii.

Datorită investiţiilor mari necesare pentru aceasta, abilitatea rafinăriei de a trata reziduurile produselor de conversie, constituie un important factor în alegerea procedeului şi probarea justificării economice. Din acest motiv, aceasta nu este o soluţie absolut optimă pentru conversia reziduului. Fiecare rafinărie este unică şi va avea un acces mai bun numai cu o schemă specifică de conversie. Căile fundamentale pentru conversia reziduului se bazează, fiecare, pe eliminarea carbonului, prin cracare termică, cracare catalitică, reducere a viscozităţii, cocsare şi dezasfaltare sau pe adiţia hidrogenului, de exemplu prin hidrotratare catalitică şi hidrocracare.

Autorul a selectat şi descris două scheme alternative. Una se bazează pe dezasfaltare, un proces de îndepărtare a carbonului, urmat de gazeificarea asfaltului pentru producerea energiei. Cea de a doua schemă constă din hidrocracare, un procedeu de adiţie a hidrogenului. (Sunt descrise cele două scheme). Diverse

presupuneri au fost făcute pentru a compara schemele descrise, de cogenerare și conversie. Deoarece producția de țiței pe plan mondial este în descreștere spre o gravitație medie (25-30 °API), s-a utilizat în exemplele date, un amestec 50/50 țiței arab ușor/greu. Caracteristicile acestui amestec sunt:

Gravitație, °API- - - - - - - -31,4
Sulf, % în greutate- - - - - - - - 2,3
Reziduu carbon, % în greut- 6,0
Metale:
Ni,ppm- - - - - - - - - - - - - 11
V, ppm- - - - - - - - - - - - - 34

Considerațiile legate de protecția mediului sunt un alt aspect important al acestui proiect.

Efluenții gazoși și lichizi din ambele scheme pot fi incluși în limita foarte strictă, prin tehnologii bine cunoscute. Numai efluenții solizi crează unele probleme. Schema prin cogenerare produce aproximativ 1200t/an turtă (uscată) de concentrate de metal. Schema de conversie, produce aproximativ 1800 t/an catalizator uzat. Ambele pot fi reprelucrate pentru recuperarea metalelor.

Evaluarea economică a celor două scheme a fost limitată la secțiunea de conversie a reziduului. Prețurile produsului intermediar sunt provenite din prețurile actuale ale produsului în regiunea mediteraniană.

Prețul unității (tabelul 1) nu intenționează să definească acțiuni pe termen lung de protecție a mediului, compatibile cu restricțiile viitoare legate de protecția mediului și de calitatea produsului.

Tabelul 1

VALOAREA MATERIILOR PRIME ȘI A PRODUSELOR ($/t)*

Materii prime-produse	$/t
Reziduu de la vid	60
Nafta	200
Motorină	200
Alimentare cracare catalitică de la dezasfaltarea cu solvent (conținut mare S)	135
Alimentare cracare catalitică de la hidrocracare (conținut mic de S)	155
Oxigen	35
Hidrogen	1000
Păcură	85
Energie electrică ($/kWh)	0,05

* dacă nu se menționează altfel

Costul investițiilor (tabelul 2) sunt pe baza costurilor din Europa din ultimul trimestru al anului 1992

Venitul, costurile producției și timpul derulării sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 2

COSTURILE INVESTIȚIILOR
(mil. $)

COGENERARE	
Dezasfaltare cu solvennt	40
Instalație cu ciclu combinat integrată cu gazeificare (IGCC)	315
Utilități	140
Total	495
CONVERSIE	
Hidrocracare	270
Oxidare parțială a fracțiilor grele	75
Utilități	30
Total	

Tabelul 3

	Cogenerare	Conversie
Venitul pe produs, $/oră		
Produse petroliere	17200	29150
Hidrogen	3530	580
Energie electrică	17500	0
Total	38230	29730
Costurile producției: $/oră		
Materii prime petroliere	12630	11670
Oxigen	3150	1230
Utilități și chimicale	3150	1870
Catalizatori	10	790
Manoperă	350	310
Cheltuieli generale	280	250
Întreținere (3% din investiții)	1860	1410
Total	21430	17530
Marjă netă	16800	12200
Timpul derulării, ani	3,68	3,84

Timpul de derulare calculat nu este o indicație realizată a profitabilității proiectului însă este menționat pentru compararea celor două scheme alternative.

În general economicitatea este sensibilă la ambele scheme la prețurile materiilor prime, energiei electrice și ale produselor.

Hydrocarbon Processing, nov. 1993, p. 52

L.P

Conjunctură economică

Perspectivele cererii de păcură pe plan mondial

Contrar aşteptărilor, cererea de păcură pe plan mondial, nu va scădea. Aceasta este chiar în creştere în ţările în curs de dezvoltare şi în unele ţări dezvoltate unde energia nucleară, gazele naturale lichefiate (GNL) şi cărbunele sunt îngrădite sau lipsesc. Această situaţie aduce pe locul doi păcura, în special în domeniul generării energiei electrice.

Cea mai mare cerere va fi pentru păcura cu conţinut scăzut de sulf. Există însă protestul din partea consumatorilor ca, în cazul în care preţul păcurii cu un conţinut scăzut de sulf va creşte substanţial faţă de păcura cu conţinut înalt de sulf, unele guverne vor liberaliza restricţiile în legătură cu sulful pentru a putea menţine păcura premium cu comţinut mic de sulf , în interiorul graniţelor. Această flexibilitate a reglementărilor nu va fi însă în favoarea companiilor care inverstesc în procedee deosebit de costisitoare pentru desulfurarea păcurii reziduale. Companiile vor investi în studii de cercetare şi dezvoltare numai dacă pot exista avantaje cu adevărat competitive în ceea ce priveşte vânzarea păcurii cu conţinut scăzut de sulf.

In afară de ritmul modest de creştere a cererii de păcură, furnizarea acesteia la utilizatorii finali a început să fie limitată în unele regiuni.

Astfel, prin creşterea cererii şi reducerea furnizării din unele regiuni, balanţa globală a păcurii nu se deplasează spre surplusuri în creştere permanentă (aşa cum s-ar putea crede) însă este în prezent destul de stabilă. Ca rezultat, preţurile păcurii cu conţinut înalt de sulf vor fi destul de stabile în raport cu cele ale ţiţeiului. Nivelul cel mai scăzut al preţurilor păcurii a fost atins în 1991.

Hydrocarbon Processing,nov.1993,p.35

L.R.

Cererea de materiale plastice formate prin injecţie în SUA

Cererea de materiale plastice formate prin injecţie, din S.U.A. , va creşte cu 3,7 %/an, mărindu-se astfel cantitatea la peste 11 mrd.lb în 1997 .

Calităţile materialelor plastice formate prin injecţie includ deosebitele proprietăţi ale produselor finite şi costuri eficiente. Răşinile termoplastice vor însuma o proporţie de 96% din totalul materialelor plastice formate prin injecţie datorită uşurinţei prelucrării acestora şi a diverselor utilizări.

Printre produsele formate prin injecţie, ambalajele vor rămâne piaţa dominantă, deşi utilizarea acestor răşini pe pieţele automobilelor şi aparatelor au înregistrat creşteri importante.

Se menţionează că, principalele răşini formate prin injecţie vor rămâne încă: polietilena de densitate înaltă, polipropilena şi polistirenul. Principalele domenii de utilizare ale acestor materiale rămân : echimpamente de transport, aparate şi ambalaje,incluzând containere, echipamente de birou şi o varietate mare de părţi componente.

O creştere mai rapidă totuşi se prevede în domeniul tehnopolimerilor cu volum mic, ca de exemplu poliesterii termoplastici şi policarbonaţii, datorită performanţelor înalte cerute pe piaţă ca de exemplu pentru echipamente de transport şi echipamente electrice/electronice.

Hydrocarbon Processing, nov. 1993,p.35

L.P.

Instalaţie de uree construită de Snamprogetti în China

Compania Snamprogetti a semnat un contract în valoare de 45 mil.$ cu China National Chemical Construction Co. şi China National Technical Import and Export pentru construirea unei instalaţii de uree cu o capacitate de 1765 t/zi uree în granule. Utilizatorul final este Fudao Chemical Industry Co.

Instalaţia va avea sediul la Dongfang în provincia Hainan.

Contractul cuprinde : furnizarea de licenţă, lucrările de inginerie de bază şi în detaliu, materiale, supravegherea punerii în funcţiune şi pregătirea operatorilor din instalaţie.

Hydrocarbon Processing, nov. 1993,p.37

L.P.

REVISTA DE CHIMIE

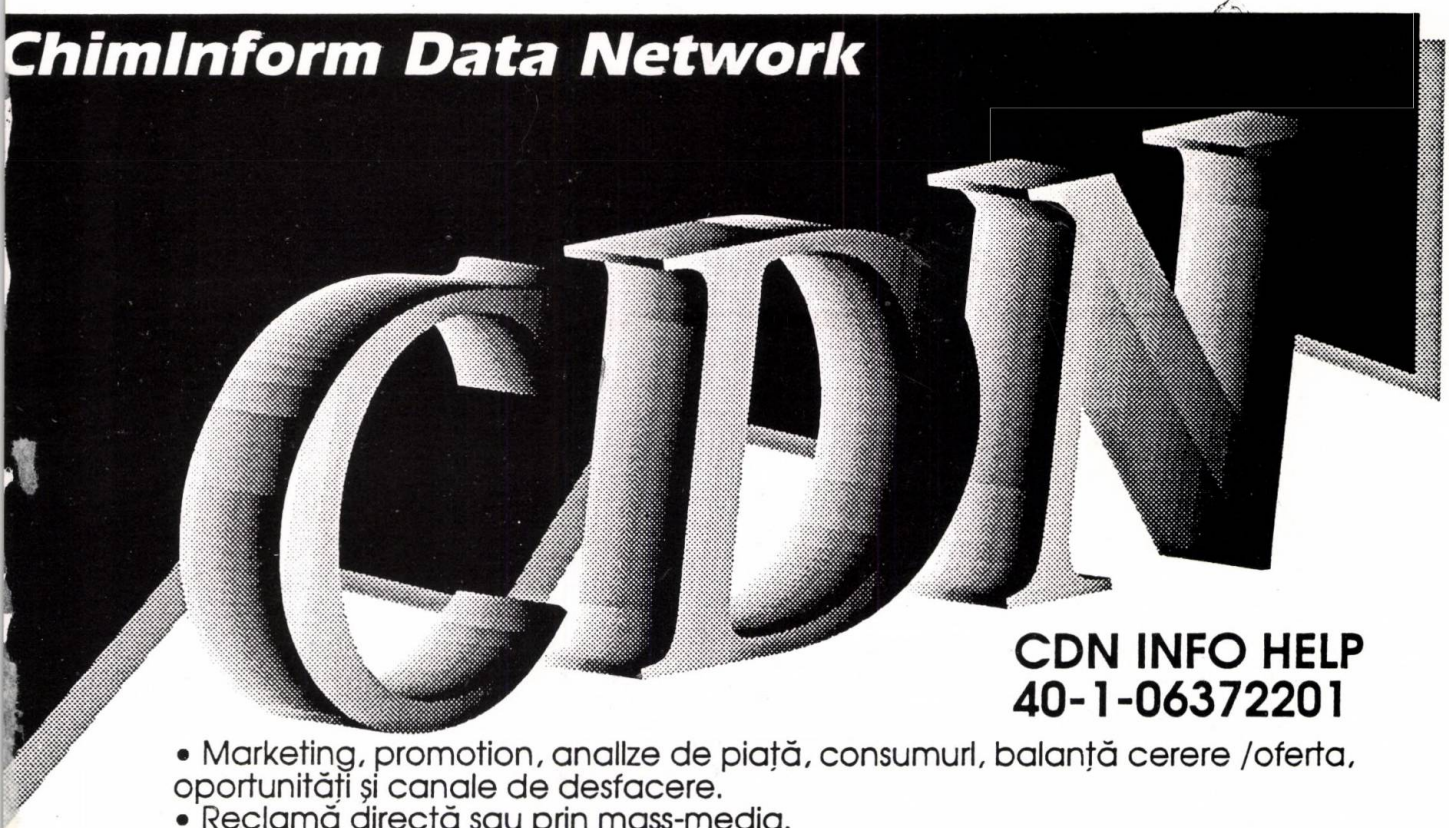
Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202,
telefon 637 25 93 sau 637 65 00 int 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680,B.C. Română, Filiala sector VI
cod fiscal 434344

Grafica: D.Burcă; corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată : CHIMINFORM DATA S.A.

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

ChimInform Data Network



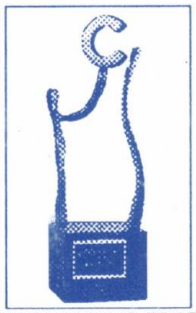
CDN INFO HELP
40-1-06372201

- Marketing, promotion, anallze de piață, consumurl, balanță cerere /oferta, oportunități și canale de desfacere.
- Reclamă directă sau prin mass-media.
- Oportunități de afaceri în România.
- Industrla chlmică româna și comerțul exterior.
- Profil general, de industrle chimică și comerț exterior pe diverse țări.
- Flrme producatoare și firme de comercializare, pe produse, la nivel internațional.
- Tehnologii și echipamente moderne la nivel internațional pentru un anumit produs. Tendințe în cercetare științifică și tehnlcă pe un anumit produs.
- Analiza oportunităților comerciale, de investiții și de înființare de societăți mixte.
- Prezentarea tehnologiilor celor mai avansate, cei mai buni parametri de exploatare, soluții de reducere a poluării și analize de preț
- CHEMDATE: Baza de date prlvind tehnologii chimice și petrochimice, produse, producători, cercetări și comerțul exterior în domeniu:
Predicast, World Chemical Producers, Chemical Abstract, TOTAL AGENT (profil general, capacități și tehnologii de producție ale unor firme chimice și petrochimice), PROAGENT (produse chimice șl petrochimice la scară comercială), MICROCER (microproducție și cercetare), CHEMSTANDARD (comparare calitate produse chimice și petrochimice - Fluka, Merck,. ISO, STAS), CHEMTRADE (import și export de produse chimice și petrochimice în România).
- Poșta electronică (E-Mail): BE-Mail
ROMCHANGE. Bursă de produse, investiții și oportunități de afaceri la nivel mondial
- Rețeaua de date oferite de CDN:
INTERNET, ROEARN/BITNET, CHEMNET, STN,WIN
- Biblioteca CDN
- Publicații CDN: CDN Chem News Magazines, Revista de Chimie, Revista de materiale plastice.
- Editura CDN
- TRANSLAȚIE (traducere prin computer)
- POLIGRAFIE (o rețea de imprlmare color A3)
- APPLAY (Procesare de text, paginare și procesare de imagini realizate pe computere APPLE)
- CDN ENCOUNTERS
Organizare de simpozioane, întâlniri pe linie tehnologică, contacte între specialiști și alte evenimente în care sunt implicate cadre de conducere, pe teme majore economice, tehnologice și comerciale.

ChimInform Data s.a.
MacNet Investment srl

EUROPE AWARD

BUCUREŞTI
Sintofarm® S.A.



INTERNATIONAL TROPHY
FOR QUALITY

High quality products for 8 fields belonging to fine organic chemistry

Medical drugs for human use and pharmaceutical substances:

Paracetamol
Piracetam
Scobutil
Phenacetin
Tolbutamide
Diclofenac
Phenylbutazone
Indometacin
Propranolol
Saprosan
Saccharin acid
Saccharin sodium
Nicotinamide

Antalcol
Sodium Cyclamate
Clofezone
Chloramine B
Chlorzoxane
Lidocaine Base
Meclophenoxate
Nipagin
Nipasol
Methyl Salicylate
Sulphaquinoxaline acid
Sulphaquinoxaline sodium
Piperazine Adipate

ROMENER® a new psychoenergizing and anticonvulsion drug.

Liquid detergents:

Concentrated detergents - SINTODET® for dishes, light duty, windows, carpets, cars.
Detergents with disinfection activity - FORDET®, CLORDET®

In 1994 SINTOFARM will produce a new generation of detergents with desinfection activity based on BAYER disinfection active matter.

- Optical Brightener - STRALEX® for cellulosic fibres detergents and paper
- Epoxy - Resins - DINOX®
- Polyurethanes - NADOLSIN® for synthetic leather
- Adhesivs for paper, glass, plastic materials
- Brighteners for electroplating industry

BUCUREŞTI
Sintofarm® S.A.

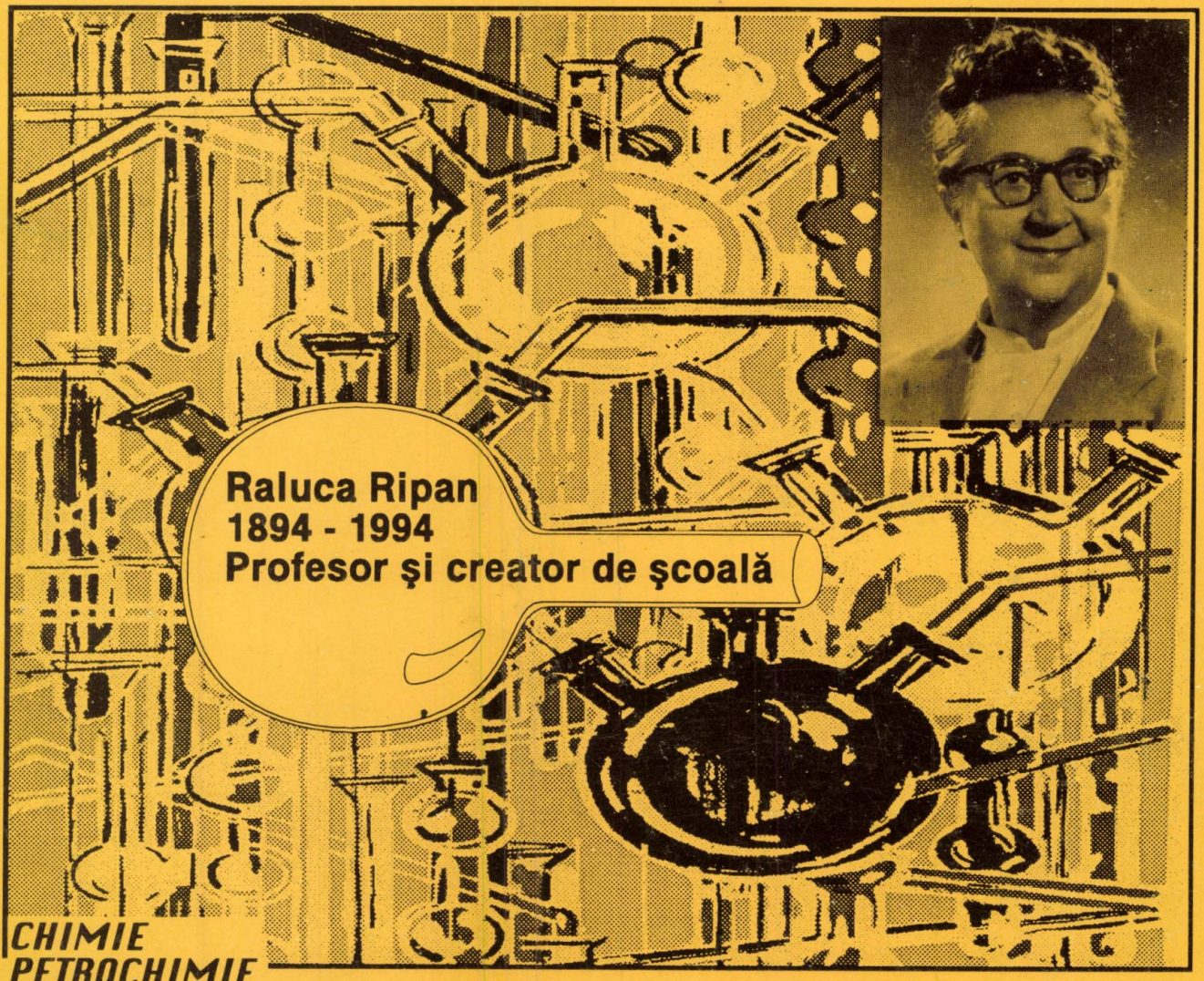
SINTOFARM S.A.
Str. Ziduri între vii, nr. 22
72293 BUCUREŞTI, 2

Telefon: 635.05.40
635.02.40
Fax: 635.17.15
Telex: 011580

E 1446

CHIMINFORM DATA LA

aprilie 1994, vol 45
Chem. Abs.
RCBUAU 45(4) - 1994
ISSN 0034 - 7752



Raluca Ripan
1894 - 1994
Profesor şi creator de şcoală

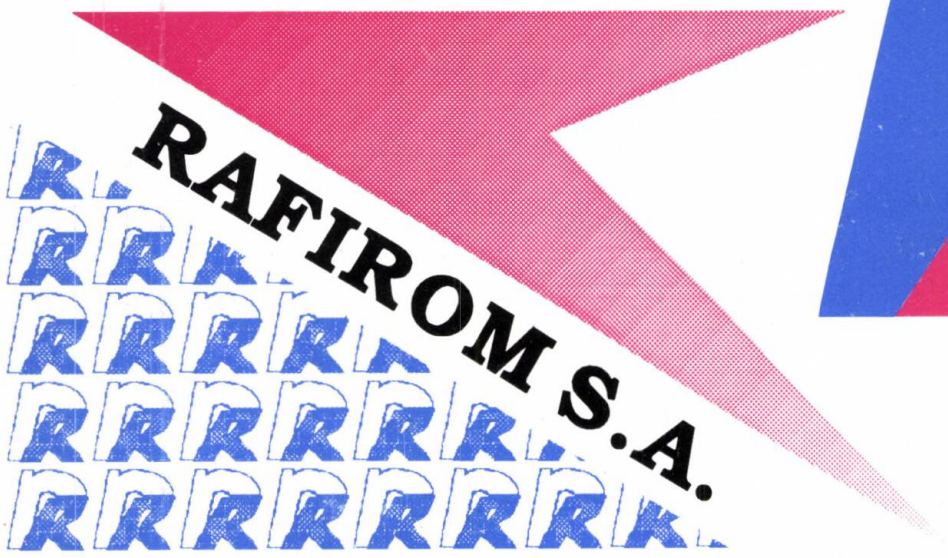
CHIMIE
PETROCHIMIE
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
INGINERIE CHIMICA
DIN ISTORIA CHIMIEI
PROTECTIA MEDIULUI
MARKETING-MANAGEMENT

4 '94

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

Your Business Partner is:



"RAFIROM" S.A. is a holding company set up in 1991 by reorganizing 24 state-owned companies with industrial, trade, research-engineering, maintenance-repair activities in the field of crude oil processing and petrochemistry.

MAIN ACTIVITIES OF THE COMPANIES ASSOCIATED TO "RAFIROM" S.A.

- Trading activities in the field of supply and distribution of crude oil, petroleum and petrochemical products.
- Production of olefins, aromatics, polymers, elastomers and basic petrochemical products
- Research-engineering in the field of crude oil processing and petrochemistry
- Maintenance-repair in the refining and petrochemical industry
- Production of lube oil additives and corrosion inhibitors
- Crude oil processing in refineries
- Production of catalysts

COOPERATION OPPORTUNITIES IN ROMANIA

The companies associated to 'RAFIROM" S.A.. Holding offer the following cooperation opportunities to the possible partners:

- Building of distribution stations for liquid fuels, including LPG.
- Import of Know-how, technologies, licences, equipment etc.
- Setting up of joint ventures with foreign partners
- Modernization and revamping of existing plants
- Technical-economic expert appraisements

70039 BUCHAREST, 202 A SPL. INDEPENDENŢEI, SECT. 6
ROMÂNIA
Tel: 401-6377320, Telex 11133 rafir r, Fax: 401-3124991
Registered CCI J/40/5755/1991

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ◆ România

aprilie 1994
vol. 45, pag. 271-356
Chem. Abs.:
RCBUAU 45 (4) 271-356
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, EMIL G. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

4

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS ÉS KÖNYVTÁR 1883 OROSZLÁNOS

G. MARCU	275-284	Academician profesor doctor docent Raluca Ripan - o mare personalitate a ştiinţei româneşti
I. HAIDUC	285-287	Raluca Ripan - profesor şi creator de şcoală
D. MACAROVICI	288-290	Academician Raluca Ripan - ctitor al Institutului de Chimie din Cluj-Napoca
I. PREJMEREANU, I. SEBE şi L. FLORU	291-298	Sinteze de s-triazin-Δ^2-pirazoline I. Reacţia 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinelor cu clor s-triazinele
I. CĂLINESCU, R. AVRAM şi H. IOVU	299-305	Obţinerea 1-naftolului din tetralonă II. Oxidarea catalitică a tetralinei la 1-tetralonă Determinarea constantelor cinetice
E. POPA	306-309	Derivaţi ai p-α-cumilfenolului IV. Obţinerea unor bisarilazometine derivate de la o-formil-p-α-cumilfenol şi diamine saturate
D. OANĂ şi C. BOERIU	310-313	Obţinerea L-fenilalaninei. I
F. AVRAMESCU, V.BĂRBULESCU şi L.V. NICOLESCU	314-316	Activitatea catalizatorilor P_2O_5 - SiO_2 în reacţia de descompunere a 4,4'-dimetil - 1,3-metadioxanului la izopren. III
D. CIOROIANU, I. IONESCU, V. SĂVESCU, L. MEHEDINŢEANU	317-322	Calculul compoziţiei fazelor coexistente în sisteme ternare lichid - lichid din date de echilibru lichid - vapori binare
I. GĂNESCU, L. CHIRIGIU şi M. MUREŞEANU	323-329	Determinarea carbocromenului cu compuşi analogi sării lui Reinecke
V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU şi I.C. CAZACU	330-334	Utilizarea complecşilor liganzi micşti la determinarea spectrofotometrică a cadmiului
N. TEODORESCU	335-341	Grosimea optimă a peretelui cilindrului maşinii de extrudere.II. Inerţia termică şi rezistenţa macanică
M. NICOLA şi T.BADEA	342-346	Comportarea la coroziune a unor metale în alcooli impurificaţi. I. Impurificator acid formic
Scurte comunicări		
I. ION, A.C. ION şi L. BARBU	347-348	Determinarea aluminiului din soluţii de tetracloroaluminat de cupru (I) în toluen

Biotehnologie 349● Brevete 329● Recenzii 334

CONTENTS

G. MARCU
Academician-Professor-Docent Doctor Raluca Repan - a Great Personality of the Romanian Science 275

I. HAIDUC
Raluca Repan - Professor and School Creator 285

D. MACAROVICI
Academician Raluca Repan - founder of Cluj-Napoca Institute of Chemistry 288

I. PREJMEREANU, I. SEBE , L. FLORU
s-Triazine-Δ^2-Pyrazoline. I. 3,5-Diphenyl-Δ^2-Pyrazolines Reaction with Chlorine S-Triazines 291

I. CĂLINESCU, R. AVRAM , H. IOVU
1-Naphthol Production from Tetraline, II. Tetraline Catalytic Oxidation to 1-Tetralone. Kinetic Constants Determinations 299

E. POPA
p-α-Cumylphenol Production Derivatives. IV. Bisaryl-Azomethines Derivatives Formation from o-Formyl-p-α-Cumylphenol and Saturated Diamines 306

D. OANĂ , C. BOERIU
L-Phenyl Alanine Preparation. I. 310

F. AVRAMESCU, V.BĂRBULESCU, I.V. NICOLESCU
P_2O_5-SiO_2 Catalysts Activity in the 4,4'-Dimethyl-1,3-Methadioxane to Isoprene. III. 314

D. CIOROIANU, I. IONESCU, V. SĂVESCU, L. MEHEDINȚEANU
Composition Calculation for the Phases Coexisting in the Liquid-Liquid Ternary System, Using Binary Liquid-Vapour Equilibrium Data 317

I. GĂNESCU, L. CHIRIGIU, M. MUREȘANU
Carbochromen Determination with Reinecke Salt Analogues 323

V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU, I.C. CAZACU
Utilisation of Mixed Complex Ligands in Cadmium Spectrophotometric Determination 330

N. TEODORESCU
The Optimum Wall Thickness of the Extruder Barrel. II. Thermal Inertia and Mechanical Strength 335

M. NICOLA, T. BADEA
Corrosion - Behaviour of some Metals in Impurified Alcohols. I. Formic Acid Impurifier 342

Short communications

I. ION, A.C. ION, L. BARBU
Aluminium Determinations from the Copper Tetrachloroaluminate (I) Solutions in Toluene 347

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to adress to:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

G. MARCU
Académicienne Raluca Ripan - une grande personnalité de la science roumaine 275

I. HAIDUC
Raluca Ripan - professeur et créateur d'école 285

D. MACAROVICI
Raluca Ripan - fondateur de l'Institut de Chimie de Cluj-Napoca 288

I. PREJMEREANU, I. SEBE , L. FLORU
Synthèses de s-TRIAZINE-Δ^2-PYRAZOLINES.I.Réaction des 3,5-diphényl-Δ^2-pyrazolines à chlor s-TRIAZINES 291

I. CĂLINESCU, R. AVRAM , H. IOVU
Obtention du l-naphtol de tetraline. II. Oxydation catalytique de la tetraline à l-tetralone. Détermination des constantes cinétiques. 299

E. POPA
Dérivés de p-α-cumilphénol. IV. Obtention de quelques bisarylazométhines dérivées de o-phormyl-p-α-cumilphénol et dimines saturées. 306

D. OANĂ şi C. BOERIU
Obtention du L-phénylanaline 310
F. AVRAMESCU, V.BĂRBULESCU I.V. NICOLESCU
Activité des catalyseurs P_2O_5-SiO_2 dans la réaction de décomposition du 4,4'-diméthyl-1,3-metadioxane à isoprene III. 314
D. CIOROIANU, I. IONESCU, V. SĂVESCU, L. MEHEDINŢEANU
Calcul de la composition des phases coexistentes en systèmes ternaires liquide-liquide des données d'équilibre liquide-vapeurs binaires 317
I. GĂNESCU, L. CHIRIGIU , M. MUREŞANU
Détermination du carbochromène à composés analogues au sel de Reinecke 323
V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU, I.C. CAZACU
Utilisation des complexes ligands mixtes à la détermination spectrophotométrique du cadmium 330
N. TEODORESCU
Epaisseur optimale du parroi du cylindre de l'extrudeuse. II. Inertie thermique et résistance mécanique 335
M. NICOLA, T.BADEA
Comportement à la corrosion de quelques métaux en alcools impurifiés. I. Impurificateur acide formique 342

Breves communications

I. ION, A.C. ION, L. BARBU
Détermination de l'aluminium des solutions de tetrachloroaluminat de cuivre (I) en toluen 347

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitees a s`addresser a:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

G. MARCU
Akademiemitglid Raluca Ripan - eine grosse Persönlichkeit der rumänischen Wissenschaft 275
I. HAIDUC
Raluca Ripan -Profesor und Schulbegründer 285
D. MACAROVICI
Raluca Ripan - Bergrunder des Chemieinstitutes aus Cluj-Napoca 288
I. PREJMEREANU, I. SEBE, L. FLORU
Synthesen der s-Triazin-Δ^2Pyrazolins. I. Reaktion der 3,5-Dyphenil-Δ^2-Pyrazolyne mit Chlor 291
I. CĂLINESCU, R. AVRAM , H. IOVU
Herstellung des L-Naphtols aus Tetralin. II. Katalytische Oxydation des Tetralins zu 1-Tetralon. Bestimmung Kinetischen Konstanten 299
E. POPA
Derivate des p-α-Kumilphenols. IV. Herstellung einiger Bisarylazometine, herkommlich von o-Formyl-p-α-Kumilphenol und von gesättigten Diaminen. 306
D. OANĂ, C. BOERIU
Herstellung des L-Phenylalanins. I. 310
F. AVRAMESCU, V.BĂRBULESCU I.V. NICOLESCU
Aktivität des P_2O_5-SiO_2-Katalysators in der Zersetzunsreaktion des 4,4-Dimethyl-1,3 Metadioxans zu Isopren 314
D. CIOROIANU, I. IONESCU, V. SĂVESCU, L. MEHEDINŢEANU
Bestimmung der Phasenzusammensetzung welche aus ternären flussig-Dampf-Gleichgewichtsdaten stammen. 317
I. GĂNESCU, L. CHIRIGIU , M. MUREŞANU
Ermitellung des Karbokromens mit Hilfe einiger Verbindungen, welche analog zum Reinecke-Saltz sind 323
V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU, I.C. CAZACU
Anwendung der Ligand-Mischkomplexe zur spektrophoyometrischen Bestimmung des Kadmiums 330
N. TEODORESCU
Die optimale Dicke der Zylinderwand der Extrudermaschine. II. Die thermische Trägheit und die Mechanische Wiederstandsfähigkeit. 335

M. NICOLA, T.BADEA
Verhalten gegentiber des Korrosionsvorgangs einiger Metalle in unreinen Alkoholen. I. Ammeisensäure-Unreinigungselement. 342

Kurzberichte

I. ION, A.C. ION , L. BARBU
Bestimmung des Aluminiums aus Kupfertetrachloraluminatlösung (I) in Toluol 347

Zwecs Kontaktaufnahme mit dem Verfassem, wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

Г. МАРКУ
Академик Ралука Рипан-видная личность румынской науки. 275
И. ХАИДУК
Ралука Рипан - профессор и создатель школы. 285
Д. МАКАРОВИЧ
Ралука Рипан - основитель Химического института в Клуж - Напоке. 288
И. ПРЕЖМЕРЯНУ, И. СЕБЕ , Л. ФЛОРУ
Синтезы s- триазин -Δ^2- пиразолины I.
Реакция 3,5- дифенил -Δ^2- пиразолинов с хлором -s- триазинами. 291
И. КЭЛИНЕСУ, Р. АВРАМ, Х. ЙОВУ
Получение 1- нафтола из тетралина . II.
Каталитическое окисление тетралина при 1- тетралоне. Определение кинетических постоянных. 299
Е. ПОПА
Производные p-α- кумилфенола. IV. Получение некоторых пройзводных бисарилазометинов от о-формил -p-α- кумилфенола и насыщённых диаминов. 306
Д. ОАНЭ, К. БОЕРИУ
Получение L- фенилаланина.I 310
Ф. АВРАМЕСКУ, В. БЭРБУЛЕСКУ, И. В. НИКОЛЕСКУ
Активность катализаторов P_2O_5-SiO_2 в реакции разложения 4,4'-диметил- 1,3 -метадиоксана у изопрена. III 314
Д. ЧЁРОЯНУ, И. ИОНЕСКУ, В. СЭВЕСКУ, Л. МЕХЕДИНЦЯНУ
Расчёт состава существуёщих фаз в тернарных системах жидкость-жидкость из равновесных данных жидкость-бинарные пары. 317
И. ГЭНЕСКУ, Л. КИРИДЖИУ, М. МУРЕШАНУ
Определение карбохромена с подобными соединениями соли Реинеке 323
В. ДУМИТРЕСКУ, Н. ДУМИТРЕСКУ, И. К. КАЗАКУ
Употребление лигандных смешанных комплексов при спектрофотометрическом определении кадмия. 330
Н. ТЕОДОРЕСКУ
Оптимальная толщина стены цилиндра у Экструдера.
II. Тепловая инерция и механическая прочность. 335
М. НИКОЛА, Т. БАДЯ
Поведение при коросии у некоторых металлов в загрязнёных спиртах. I
Загрязнитель муравьиная кислота. 342

Краткие сообщения

И. ИОН, А. К. ИОН, Л. БАРБУ 347
Определение алюминия из растворах медного-тетрахлороалюмината (I) в толуоле

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

GHEORGHE MARCU

Academician profesor doctor docent Raluca Ripan o mare personalitate a ştiinţei româneşti

Omagierea memoriei şi a operei marilor personalităţi care au adus contribuţii de seamă la îmbogăţirea şi afirmarea ştiinţei şi culturii româneşti, este un prilej deosebit de cinstire şi evocare a unor aspecte din valorosul tezaur de gândire şi creaţie ştiinţifică lăsat tinerelor generaţii.

Printre iluştrii noştri înaintaşi, se remarcă şi viaţa şi opera savantei Raluca Ripan, care şi-a consacrat întreaga viaţă cu abnegaţie şi dăruire, şcolii şi ştiinţei de chimie, fapt pentru care şi-a câştigat un prestigiu ştiinţific cunoscut şi recunoscut în ţară şi străinătate.

Raluca Ripan s-a născut la 27 iunie 1894, într-unul din cele mai vechi oraşe ale ţării, la Iaşi, capitală a Moldovei, renumit for cultural şi ştiinţific. Părinţii săi, tatăl Constantin Ripan inspector CFR şi mama Maria-Smaranda, absolventă a unei şcoli profesionale, originari din Huşi, s-au străduit să asigure o creştere, educare şi pregătire deosebită celor trei copii, căci Raluca-mijlocia - mai avea o soră mai mare Elena şi un frate mai mic Costică. In acest mediu prielnic, Raluca şi-a trăit copilăria şi adolescenţa, în casa părintească situată pe dealul Florilor din Iaşi, înconjurată de pomi fructiferi, viţă de vie şi mulţi trandafiri.

In anul 1902 şi-a început studiile la Iaşi, la şcoala primară de fete nr. 3, care i-au adus şi primele satisfacţii la învăţătură, în fiecare an fiind prima din clasă. După absolvirea şcolii primare, între anii 1906-1914 a urmat cursurile liceului "Oltea Doamna", unde de asemenea s-a dovedit o elevă silitoare şi ambiţioasă, cu înclinaţii spre disciplinele ştiinţifice: matematică, fizică, biologie şi chimie. Aşa cum mărturisea peste ani, Raluca Ripan în "Amintiri despre şcoală": "Toată săptămâna stăteam peste carte şi citeam foarte mult. Îmi plăceau poeziile şi pianul, iar duminica îmi permiteam un matineu".

Intre anii 1914-1919 a urmat Facultatea de Ştiinţe, secţia fizică-chimie a Universităţii din Iaşi, având ca profesori mari personalităţi ale învăţământului chimic din România: Petru Poni şi apoi Nicolae Costăchescu la chimie anorganică, Anastasie Obregia la chimie organică, Petre Bogdan la chimie fizică ş.a.

Valoroasa şcoală de la Iaşi i-a servit drept model pentru întrega sa activitate didactică şi ştiinţifică, criteriu de competenţă, pregătire şi pasiune, de atitudine şi comportament faţă de muncă şi studiu. În iunie 1919 şi-a luat licenţa la Facultatea de Ştiinţe din Iaşi, după care pe baza rezultatelor obţinute în timpul facultăţii, în toamna aceluiaşi an, a fost angajată ca preparator la laboratorul de chimie minerală şi asistentă la laboratorul de chimie fizică, începând o nouă etapă a maturităţii şi ascensiunii ştiinţifice. Această etapă, urma la scurt timp după terminarea primului război mondial şi a unirii Transilvaniei cu patria mamă.

În anul 1919, la Cluj a luat fiinţă o nouă universitate românească, prin recrutarea de numeroase cadre didactice de prestigiu ştiinţific din ţară, printre care la Fcaultatea de Ştiinţe s-au intergrat: Emil Racoviţă, D. Pompei, Gh. Dima, Gh, Bratu, I. Grinţescu şi I. H. Scriban, iar în învăţământul chimic, profesorii: Adrian Ostrogovici, care era şi directorul Institutului de Chimie, Gheorghe Spacu la chimie anorganică şi analitică şi Dan Rădulescu la chimie fizică şi chimie tehnologică.

Un an mai târziu, în 1920, Raluca Ripan a fost transferată la Cluj, ca şefă de lucrări la catedra de chimie anorganică şi analitică , condusă de profesorul Gheorghe Spacu şi el transferat tot de la Iaşi în anul 1919.

Lucrând sub directa îndrumare exigentă şi competentă a profesorului Gheorghe Spacu, din primii ani ai activităţii sale în învăţământul superior, a beneficiat de cadrul cunoaşterii complete a specialităţii în care s-a consacrat.

Prof. dr. chim. GHEORGHE MARCU, Institutul de Chimie Cluj- Napoca

În anul 1922 şi-a susţinut teza de doctorat intitulată: "*Amine duble corespunzătoare sulfaţilor dubli din seria magneziană*", la Facultatea de Ştiinţe din Cluj, în faţa unei comisii formată din profesorii: Gheorghe Spacu, Adrian Ostrogovici şi Dan Rădulescu. Obţinând titlul ştiinţific de doctor în chimie cu menţiunea "*Summa cum laudae*", Raluca Ripan devenea *prima femeie doctor în ştiinţe chimice din România*.

În calitate de şefă de lucrări timp de 10 ani (1920-1931), Raluca Ripan a îndrumat şi condus activităţile practice la laboratoarele de chimie anorganică, chimie analitică şi chimie alimentară. În paralel a funcţionat şi pe postul de asistent (1921-1926) la disciplinele de chimie ale Academiei de Studii Comerciale şi Industriale şi pe postul de conferenţiar suplinitor (1925-1927) la Facultatea de Medicină şi Farmacie din Cluj. În anul 1926, odată cu înfiinţarea cursului de chimie alimentară din cadul catedrei de chimie anorganică, este numită conferenţiar suplinitor şi definitivată în 1931, fiind astfel primul conferenţiar al secţiei de chimie din Cluj.

La 1 iulie 1930 este abilitată *docentă în chimie* pe baza lucrării ştiinţifice susţinută public:" Cercetări asupra cianaţilor".

Între anii 1938-1941, după ieşirea la pensie a profesorului A. Ostrogovici a ţinut şi cursul de chimie generală, care se adresa studenţilor de la secţia de ştiinţe naturale şi chimie.

În perioada anilor de refugiu (1940-1945), când în urma dictatului de la Viena, Universitatea din Cluj a trebuit să ia drumul pribegiei , Facultatea de Ştiinţe strămutându-se la Timişoara, Raluca Ripan a dat dovadă de calităţi deosebite de bun organizator, îndrumător şi conducător, asigurând transportarea zestrei laboratorului de chimie anorganică şi analitică de la Cluj la Timişoara şi instalarea lui în clădirea poştei.

Pe baza unui raport întocmit de o comisie formată din profesorii: I. Tănăsescu, Gh. Spacu, Şt. Secăreanu şi V. Stanciu, în anul 1942, Raluca Ripan a fost numită profesor titular, preluând conducerea catedrei de chimie anorganică şi analitică a Facultăţii de Ştiinţe, devenită vacantă prin transferarea în 1940 a profesorului Gh. Spacu la Bucureşti.

După terminarea celui de al doilea război mondial şi reîntoarcerea Universităţii din refugiu la Cluj, a urmat o altă perioadă grea de muncă plină de însufleţire şi devotament, pentru reinstalarea laboratoarelor de chimie anorganică şi analitică. Referindu-se la aceasta, profesorul Candin Liteanu preciza:" Timp de aproape două luni totul a fost mutat din loc. În mijlocul colaboratorilor şi alături de ei, profesoara Raluca Ripan desfăşura aceeaşi muncă. Îmbrăcată cu paltonul rămânea ceasuri întregi la lucru, pentru inventarul chimicalelor într-un depozit umed şi friguros. Toate acestea le făcea nu numai pentru încurajarea celorlalţi, dar şi dintr-un robust optimism care a caracterizat-o întotdeauna".

Dotată cu calităţi intelectuale remarcabile şi cu o vocaţie incomparabilă pentru meseria aleasă, a făcut faţă cu strălucire la toate exigenţele impuse de învăţământul universitar şi de cercetare în domeniul chimiei. Datorită acestor calităţi şi a prestigiului câştigat de-a lungul anilor, la 2 noiembrie 1948 a fost aleasă **membru titular al Academiei**, cel mai înalt for de ştiinţă şi cultură din ţara noastră, devenind **prima femeie academician din România**. Aşa cum sublinia academician Coriolan Drăgulescu la omagierea împlinirii a 70 de ani de viaţă a Ralucăi Ripan:" Alegerea sa în Academie în 1948, a primei femei în Academia ţării noastre, a însemnat un omagiu adus meritelor şi recunoaşterea contribuţiei în activitatea sa de profesor universitar, cercetător ştiinţific, organizator al învăţământului şi al cercetării ştiinţifice". După primirea ca membru titular al Academiei şi odată cu înfiinţarea Filialei din Cluj a Academiei (1949) s-a constituit un colectiv restrâns de cercetare, format din cadre didactice universitare condus de Raluca Ripan. Ulterior în anul 1951 a luat fiinţă Institutul de Chimie de la Cluj, a cărui conducere a fost încredinţată Ralucăi Ripan, până la pensionare în 1970. Aşa cum arăta profesorul C. Gh. Macarovici în monografia "Raluca Ripan":" Organizarea acestui institut este pe deplin meritul academician Raluca Ripan". În continuare acesta menţiona:" În 1972 în laboratoarele institutului lucrau 28 de cercetători chimişti în secţia de chime anorganică, 21 în secţia de chimie organică, precum şi 15-20 tehnicieni-laboranţi. Înzestrarea cu aparate moderne a permis crearea la Institutul de Chimie a unor laboratoare de radiochimie, care au favorizat abordarea unor probleme relativ noi, cum este a utilizării izotopilor radioactivi în cercetarea chimică".

Din 18 iunie 1957 şi până la sfârşitul vieţii (5 decembrie 1975) Raluca Ripan a îndeplinit şi funcţia de *preşedinte al Filialei Academiei din Cluj*. De asemenea pe linia învăţământului universitar, a avut numeroase funcţii de conducere: *şeful catedrei de chimie anorganică* (1949-1964), decan al Facultăţii de Chimie (1947-1951) şi *rector al Universităţii "Victor Babeş"* (1952-1956).

Având şansa de a fi fost elev şi colaborator la catedră şi la Institut, timp de aproape trei decenii al "Doamnei academician", cum obişnuiam să-i spunem, îmi amintesc cu emoţie figura impozantă şi sobră, calmă şi inteligentă, cu o privire pătrunzătoare, care impunea stimă şi respect. Deosebit de cultă şi cu o mare sensibilitate sufletească, Raluca Ripan era întotdeauna un interlocutor agreabil şi spiritual, nelipsit de o fină ironie, atunci când era cazul.

Manifestând o vocație deosebită pentru activitatea didactică își pregătea minuțios cursurile, care erau expuse cu căldură și convingere. Aceste prelegeri, care erau adevărate evenimente științifice, au captivat numeroase generații de studenți, pe care i-a pregătit și educat într-o muncă neobosită și plină de abnegație în domeniul chimiei. Prin capacitatea sa științifică și prin stilul pedagogic, Raluca Ripan s-a impus ca o profesoară cu prestanță, permanent preocupată de formarea specialiștilor, cărora le recomanda: pasiune, consecvență și modestie. Examenele erau un prilej de învățăminte profesionale, pedagogice și educative, un dialog al profesorului cu studenții, care i-au fost atât de dragi și pe care îi ajuta uneori și material, când aceștia o solicitau. De altfel, în limita posibilităților Raluca Ripan ajuta pe toți oamenii în nevoie, care i se adresau, căci dincolo de granițele științifice, întotdeauna ne-a copleșit umanitatea profesorului tălmăcită în fapt.

Meticulozitatea cu care efectua experiențele de laborator și tenacitatea în descoperirea adevărului științific propriu omului de știință cu reputație consacrată, au constituit un exemplu stimulativ pentru elevii și colaboratorii pe care i-a învățat să se ridice prin muncă, pasiune și dăruire. Și, cum este în cercetare, uneori după îndelungi căutări aveai impresia că ai rezolvat problema studiată. Dar, bucuria succesului se spulbera a doua zi, când reluai experiențele, la care "dânsa" replica:" bucuriile sunt de scurtă durată, țin numai până dimineața". Era o fire curajoasă, lucidă, cu o concepție optimistă și deschisă înspre tot ce nu este străin umanului, iar în clipele grele, ne îmbărbăta spunând:" să nu ne lăsăm, mai bine să murim ca Dacii".

"În laboratoare", mărturisea academician Ilie Murgulescu, cu prilejul Omagiului Academiei, adus la împlinirea a 70 de ani de viață (29 iunie 1964), "ea ne-a instruit nu prin discursuri, ci prin activitatea sa concretă și prin exemplul personal" și "exigentă în domeniul specialității sale, chimia anorganică, a pregătit la nivel științific superior, numeroase generații de chimiști".

Preocupată de grija pentru a forma generații de chimiști valoroși pe care o considera ca pe o datorie de onoare, Raluca Ripan mărturisea:"Poate cea mai vie mulțumire o am, când parcurgând laboratoarele uzinelor, laboratoarele de cercetare, școlile, Universitatea, chiar și Academia, întâlnesc foști studenți, azi doctoranzi sau doctori în științe, la formarea cărora am contribuit cu dragoste și dorința de a da țării noastre specialiști bine pregătiți. Sunt mulțumită, căci constat, că schimbul nostru de mâine lucrează acum în rând cu noi și este un schimb de elită. Tinerii specialiști sunt o dovadă vie, care ilustrează rodul muncii mele".

Așa cum sublinia profesorul Candin Liteanu:"Raluca Ripan a fost un viu exemplu pentru elevii și colaboratorii săi, cărora le-a îndrumat nu numai munca științifică, dar a fost și sfetnicul și educatorul lor".

Rezultatele muncii sale de profesor-educator sunt evidențiate de numeroase generații de valoroși chimiști, dintre care unii au devenit recunoscuți oameni de știință și profesori universitari, cum sunt: I. Murgulescu, C. Drăgulescu, C. Liteanu ș.a.

Vasta operă științifică realizată de Raluca Ripan în cei peste 55 de ani de activitate neîntreruptă, cuprinde peste 300 de lucrări științifice publicate în țară și străinătate, multe dintre ele,prezentate la congrese și conferințe internaționale de specialitate, precum și o serie de manuale didactice din domeniul chimiei anorganice, al chimiei coordinative și al chimiei analitice, orientate spre probleme esențiale cu valoroase consecințe teoretice și practice.

Debutul în cercertarea științifică l-a făcut cu o serie de studii în clasa *aminelor metalice*, sub conducerea profesorului Gheorghe Spacu. Primele cercetări au urmărit studiul comportării unor săruri hidratate de magneziu, cum sunt: $MgCl_2.6H_2O$, $MgBr_2.6H_2O$ și $MgSO_4.7H_2O$ în medii neapoase de alcool etilic absolut, de piperidină (Pyp), benzilamină (Bz) sau față de amoniac gazos. S-a observat că în aceste cazuri moleculele de apă pot fi înlocuite parțial sau total, rezultând complecși de forma:

$[Mg(NH_3)_n(H_2O)_yCl_2]$; $[Mg(NH_3)_n(H_2O)_y]Br_2$; $[Mg(NH_3)_n(H_2O)_y]SO_4$ unde: $n = 6, 5, 3, 2$, iar $y = 0, 1, 3, 4, 2$

$[Mg(Pyp)(H_2O)_3]SO_4$; $[Mg(Bz)(H_2O)_5]SO_4$

Procedând în mod analog cu sulfații dubli din seria magneziană:

$M^{II}SO_4.M^{I}_2SO_4.6H_2O$ unde M^{I} = K, NH_4; M^{II}= Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd prin tratare cu amoniac gazos sau liganzi organici, a obținut amine complexe de forma:

$[M^{II}A_n(H_2O)_x](M^{I}SO_4)_2$ unde: A-ligand; $n = 2, 3, 4, 5, 6$, iar $x = 4, 3, 2, 1, 0$.

Utilizând sulfați dubli constituiți din două metale tranziționale sau dintr-un metal tranzițional și un metal alcalino-pământos, a obținut amine complexe de tipul:

$[NiPy_n(H_2O)_x]_2[M^{II}SO_4)_3]$. aq; $[CoPy_n(H_2O)_x]_2[M^{II}(SO_4)_3]$.aq

unde M^{II} = Mg, Zn, iar $n = 4; 2$ iar $x = 2;4$ și Py-piridină.

Aceste lucrări au constituit şi subiectul tezei de doctorat.

Rezultatele acestor studii au demonstrat că sărurile duble hidratate, în medii nedisociate, se comportă ca veritabile combinaţii complexe, cu stabilităţi diferite.

În continuare, Raluca Ripan a investigat aminele de cupru şi de cobalt cu piridină (Py) şi acid tereftalic de forma:

$[CoPy_2]\ [C_6H_4.COOH\ .COO]_2$; $[CuPy_3\ (H_2O)_3]\ [C_6H_4\ (COO)_2]$;

şi $[CuPy_2]\ [C_6H_4COOH\ .COO]_2$

precum şi complecşii cu urotropină (Urtp) şi acidul acetic (Ac) de tip:

$[Cu\ Ac_4]\ [Cu\ (Urtp)]$; $[Cu_2\ Ac_6]\ [Cu(Urtp)]$

Pe baza complexului $[CuPy_3(H_2O)_3]\ [C_6H_4(COO)]$ a instituit o nouă reacţie foarte sensibilă de diferenţiere a acidului ftalic de acidul tereftalic.

În urma unor cercetări originale, Raluca Ripan a sintetizat o nouă clasă de amine metalice: *cianaţii* cu piridină sau cu urotropină de tipul: $[MPy_6]\ (ONC)_2$ respectiv $[MUrtp(H_2O)_2]\ (ONC)_2$ unde M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, precum şi cianaţii dubli cu urotropină de tipul $[M\ Urtp_2(H_2O)_4]\ [M(ONC)_4]$; M = Cu, Co, Ni.

Cu ajutorul lor a elaborat o serie de metode de separare şi dozare a aluminiului, de identificare a ionului de zinc în prezenţă de ioni de Mn, Ni, Co, de identificare a cobaltului şi o metodă de separare a metalelor din grupa III-a analitică.

Aceste studii au constituit lucrarea pe baza căreia a obţinut titlul de docent în ştiinţe chimice.

Tot din perioada de început, se remarcă şi lucrările efectuate în colaborare cu Lia Dima, care au condus la obţinerea de noi amine metalice din clasa *tiocianaţilor* şi anume:

- aminele simple cu 1 sau 2 molecule de urotropină de tipul:

$M(SCN)_2Urtp.xH_2O$; M = Co, Zn, Cd; x = 5, 4, 2;

$M(SCN)_2.\ 2Utrp.4H_2O$; M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd;

- aminele duble cu tiocian şi două metale de tipul:

$[M\ Urtp\ (H_2O)_3]\ [M'\ (SCN)_4]$; M = Mn, Fe, Ni, Cd; M' = Hg, Co, Ni;

$[MPyUrtp\ (H_2O)]\ [M'\ Py_2(SCN)_4]$; M = Mn, Fe, Ni; M' = Hg, Co, Ni

Ulterior în colaborare cu Gh. Spacu a iniţiat o nouă clasă de amine metalice complexe, *selenocianaţii* de tipul:

$[MPy_2]\ (SeCN)_2$; M = Zn, Cd; $[MPy_4]\ (SeCN)_2$; M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, precum şi cu urotropină, de tipul: $[M\ Urtp_2\ (H_2O)_4]\ (SeCN)_2$, iar pe baza lor a instituit o serie de metode de dozare potenţiometrice şi conductometrice a selenocianaţilor.

Împreună cu G. Ciuhandu, a studiat şi obţinut noi *seleniaţi* complecşi cu piperazină [Ppz] de tipul: $[M(H_2O)_6]\ (HSeO_4)_2$. Ppz şi $[Men_3]\ (HSeO_4)_2$. Ppz unde :

M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd iar en -etilendiamină.

Totodată a elaborat şi o metodă de dozare gravimetrică a ionului selenic.

După revenirea din refugiu, în activitatea de cercetare ştiinţifică a profesorului Raluca Ripan, în prim plan s-au aflat combinaţiile complexe şi în particular cele din *clasa izo- şi heteropolianionilor*. Ele au vizat studierea formării, a stabilităţii, a structurii şi a proprietăţilor caracteristice, prin cele mai variate metode chimice şi fizico-chimice de care dispuneau cercetătorii la acea epocă.

Afirmarea în acest domeniu s-a făcut cu studiul condensării acizilor periodici. În colaborare cu A. Duca, şi prin titrări conductometrice s-a evidenţiat existenţa în soluţii apoase a următorilor izopoliacizi: acidul izo-mono-ortoperiodic $H_8[I_2O_{11}]$; acidul izo-tetra-ortoperiodic $H_{17}\ [I_5O_{26}]$ şi acidul izo-hexa-ortoperiodic $H_{23}\ [I_7O_{36}]$. O altă grupă de lucrări au urmărit stabilirea condiţiilor de condensare a ionului molibdenic MoO_4^{2-} în funcţie de concentraţie, pH şi timp, prin cromatografie pe hârtie şi cu ajutorul metodelor potenţiometrice (colaborator M. Puşcaşiu). La concentrarea soluţiilor molibdenice, s-au identificat formele condensate: $H_6\ [Mo_6O_{21}]$ şi $H_6\ [Mo_7O_{24}]$ în echilibru, la *p*H 2,4 cu forma dodecamolibdenică $H_6[H_2Mo_{12}O_{40}]$. Aceste cercetări au mai stabilit că prin condensarea molibdatului de sodiu sub acţiunea acidului azotic, se obţine întotdeauna izopolianionul $[Mo_6O_{21}]^{6-}$, fapt atestat de titrarea conductometrică cu azotat de argint.

În urma unor studii minuţioase în colaborare cu A. Duca şi N. Calu, prin cromatografie pe hârtie , conductometric şi potenţiometric, s-a cercetat formarea, stabilitatea şi descompunerea soluţiilor concentrate

de izopoliacizi molibdenici prin diferite reacţii de neutralizare şi precipitare. Rezultatele obţinute au arătat că cele mai stabile forme de condensare, corespund moleculelor de tipul $H_6[Mo_6O_{21}]$ la *p*H 1, 9.

În continuare, prin polarografie s-a demonstrat că ionul molibdenic se reduce direct din edificiul izopolianionic şi nu provine din moleculele de molibdat.

Aceste lucrări au mai evidenţiat şi analogia structurală existentă între diferiţii izopolimolibdaţi. Investigaţiile efectuate în colaborare cu A. Duca, asupra molibdatului de amoniu, au concluzionat că, atât în stare solidă cât şi în soluţii apoase, conţine anionul $[Mo_7O_{24}]^{6-}$.

Experienţele implicând stabilitatea soluţiilor de paramolibdat de sodiu $Na_5[HMo_6O_{21}]$. aq, au relevat faptul că pe când în mediu acid la pH~3 se transformă în metamolibdat $Na_3H_2[HMo_6O_{21}]$. aq, în mediu puternic alcalin se descompune în molibdat de sodiu (colaborator V. Neagu).

Un mare număr de cercetări au fost orientate în vederea elucidării fenomenelor de condensare a anionilor izopoliwolframici pe diferite căi şi de formare a izopoliwolframaţilor. Astfel, prin titrări conductometrice şi potenţiometrice, Raluca Ripan şi Maria Puşcaşiu, urmărind condensarea wolframatului de sodiu sub acţiunea acidului azotic în funcţie de *p*H, au evidenţiat existenţa în soluţie a izopolianionilor de foma: $[HW_6O_{21}]^{5-}$ (pH 6.3) şi $[H_3W_6O_{21}]^{3-}$ (pH 3.3).

În colaborare cu Cleopatra Pristavu şi N. Calu, s-a verificat şi confirmat structura acidului meta-12-wolframic $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$ şi s-a confirmat bazicitatea 10 a compusului.

Pe baza unor metode moderne şi sensibile de cercetare a structurii compuşilor coordinativi cu ajutorul izotopilor radioactivi, Raluca Ripan în colaborare cu Gh. Macu, au efectuat ample studii contitative asupra condensării wolframatului de sodiu marcat cu wolfram radioactiv-185, în funcţie de *p*H, concentraţie, temperatură şi timp. Separând formele condensate de cele simple prin radiocromatografie pe hârtie şi irigare cu soluţii saturate de clorură de sodiu, s-a determinat pentru prima dată gradul de condensare în funcţie de parametrii amintiţi. În continuare, această metodă s-a aplicat şi la studiul comportării soluţiilor saturate de parawolframat de sodiu $Na_5[HW_6O_{21}]$. aq marcat cu ^{185}W. Rezultatele obţinute au confirmat teoria lui Knnore, conform căreia în soluţie apoasă izopoliwolframatul cercetat, se scindează în două componente în raport de 1:2.

O altă lucrare deosebit de importantă a constituit-o urmărirea comportării wolframatului de sodiu marcat cu wolfram 185, sub acţiunea acizilor organici. Rezultatele obţinute de Raluca Ripan şi Gh. Marcu au elucidat problemele controversate, arătând că, spre deosebire de acizii organici monovalenţi, care au o tendinţă pronunţată de condensare, acizii oxalic, citric, tartric şi malic, generează reacţii de complexare. Aceste observaţii au fost confirmate prin extinderea studiilor radiocromatografice asupra comportării wolframaţilor şi poliwolframaţilor marcaţi cu ^{185}W, în cazul irigării cu acizi organici. Pe baza rezultatelor anterioare, conform cărora acidul oxalic provoacă migrarea formelor necondensate, împiedicând formarea de supracomplecşi între izo- şi heteropoliwolframaţi, s-a instituit o nouă şi valoroasă metodă de separare a formelor condensate de cele simple, cu implicaţii practice la urmărirea schimbului izotopic.

Ulterior, Raluca Ripan în colaborare cu A. Duca şi I. Ceteanu, au efectuat o serie de studii conductometrice, polarografice şi electrocromatografice, care au confirmat faptul că acidul oxalic nu are acţiune asupra wolframatului, în schimb el poate genera complecşi în raport de 1:1.

Stimulată de lucrările lui Gh. Spacu şi de ipoteza lui Miolati-Rosenheim, Raluca Ripan a iniţiat o nouă direcţie de cercetare în domeniul *heteropolianionilor*. Cercetările care au urmat împreună cu numeroşi colaboratori ai săi, în paralel cu cele din clasa izopolianionilor, aveau să pună temelia "*şcolii româneşti de chimie a izo- şi heteropolianionilor*", care se va afirma pe plan mondial, alături de şcolile întemeiate de P. Souchay la Paris, V. I. Spitsîn la Moscova, L.C. W. Baker la Washington, O. Glemser la Gottingen şi altele.

Primele lucrări iniţiate de Raluca Ripan în acest domeniu au fost efectuate în colaborare cu C. Liteanu asupra bazicităţii heteropoliacizilor din clasa 1:12, cu fosfor, siliciu şi bor şi atomi adenzi moliden sau wolfram. Pentru a explica satisfăcător bazicitatea neobişnuit de mare atribuită de teoria lui Miolati-Rosenheim, autorii au emis teoria "disociaţiei unice", conform căreia o parte din ionii de hidrogen disociază deodată, din primul moment.

În colaborare cu E. Popper, pe baza unui studiu conductometric de neutralizare a acidului silico-12-wolframic, cu hidroxid de potasiu, propune următoarea constituţie a acestuia: $H_8[Si(W_2O_7)_2].xH_2O$. Titrând conductometric molibdatul de sodiu cu acid periodic, Raluca Ripan şi A. Duca, obţin heteropolianioli de tipul: $[I(MoO_4)_6]^{5-}$; $[IO_4(MoO_4)_2]^{5-}$; $[IO_2(MoO_4)_4]^{5-}$ şi alţii, prin titrare cu acid izoperiodic, aceştia sunt de tipul: $[I_2(MoO_4)_9]^{4-}$.

Utilizând metodele potenţiometrice, polarografice şi cromatografice pe hârtie, Raluca Ripan împreună cu N. Calu, au cercetat formarea teluro-6-wolframatului $[TeW_6O_{24}]^{6-}$ în funcţie de *p*H.

Deosebit de interesante s-au dovedit studiile asupra heteropolianionului fosfo-12-vanadic $[PV_{12}O_{36}]^{7-}$ efectuate împreună cu V. Cordiş prin titrare conductometrică cu săruri de Ag[I], T1[I], amine complexe de Co[III] şi baze organice, când s-a demonstrat bazicitatea 7 a heteropolianionului. Cu ajutorul schimbărilor de ioni s-a preparat heteropoliacidul corespunzător, care s-a dovedit a fi stabil numai în soluţie, unde a fost investigat pe cale fotocolorimetrică. În continuare, s-a preparat sarea de sodiu a heteropolicompusului cercetat, care a fost analizată pe cale termică.

O altă serie de lucrări efectuate de Raluca Ripan în colaborare cu A. Şuteu, au vizat studierea stabilităţii acidului fosfomolibdovanadic $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$, în funcţie de pH, pe cale potenţiometrică şi polarografică. Rezultatele obţinute au arătat că ea este cuprinsă între *p*H 1,0-3,5 iar la *p*H 7 se descompune total. Cercetarea schimbului izotopic cu ajutorul ^{32}P şi ^{99}Mo, a evidenţiat că atomul central de fosfor schimbă izotopic mai lent decât atomul adend de molibden. Cercetările ulterioare au demonstrat că o serie de săruri ale unor heteropolicombinaţii cu adenzi micşti de molibden şi vanadiu au proprietăţi schimbătoare de ioni, fiind capabile să oxideze sau să reducă unele substanţe anorganice şi organice. Printre acestea, se află: $(C_{20}H_{24}O_2N_2H_2)_3[PMO_{10}V_2O_{39}]_2$ fosfodecamolibdo-divandatul de chinină; (nitronă H)$_5$ $[PMo_{10}V_2O_{40}]$-fosfodecamolibdo-divanadatul de nitronă; (nitronă H)$_6$ $[SiMo_{10}V_2O_{40}]$-silicodecamolibdo-divanadatul de nitronă; (nitronă H)$_5$ $[PMo_8W_2V_2O_{40}]$-fosfooctamolibdodiwolframo-divanadatul de nitronă, combinaţii stabile şi regenerabile.

Începând cu anul 1958, Raluca Ripan în colaborare cu Gh. Marcu, au efectuat ample studii în domeniul izo- şi heteropolianionilor cu ajutorul izotopilor radioactivi. Aceste studii au urmărit în special, formarea, stabilirea în funcţie de *p*H şi bazicitatea în soluţii apoase a heteropoliwolframaţilor, utilizând printre altele, metoda radiocromatografiei şi a electroforezei pe hârtie.

Primul set de cercetări, a cuprins determinarea stabilităţilor soluţiilor de acizi fosfo-respectiv silico-12-wolframici, în funcţie de pH prin radiocromatografie pe hârtie şi irigare cu soluţii saturate de clorură de sodiu, lucrând cu wolfram radioactiv ^{185}W. Astfel s-a stabilit cu precizie, că domeniul de stabilitate a compusului cu fosfor este cuprins între *p*H 0,0 - 3,0 ,iar în cazul celui cu siliciu, între *p*H 0,0-6,0, dacă s-a lucrat cu soluţii obţinute prin dizolvarea de cristale ale heteropoliacizilor investigaţi. Atunci când sinteza acestor compuşi s-a făcut în soluţie, direct din componente, aceste domenii au valori mai mici (0,0-2,5 respectiv 0,0-5,5).

Marcând acidul silico-12-wolframic cu ^{185}W s-a cercetat cinetica descompunerii lui la hidroliză alcalină, prin metoda radiocromatografică. Măsurătorile asupra stabilităţii constând din tratarea cu 4,6,8,12, moli de KOH, urmată de acidularea cu cantităţi echivalente de HCl, au arătat că numai în cazul tratării cu 12 echivalenţi de hidroxid alcalin au loc descompuneri propriu-zise. În celelalte cazuri, se refac ionii complecşi iniţiali de heteropoliacizi. Pentru a găsi relaţiile genetice dintre wolframaţi şi poliwolframaţi, respectiv dintre formele simple şi cele condensate,s-a urmărit viteza de schimb izotopic între wolframatul de sodiu marcat cu ^{185}W şi heteropoliacizii: fosfo-12-wolframic, silico-12-wolframic şi metawolframic, prin metoda radiocromatografică, la *p*H 1,0. Rezultatele obţinute au stabilit că pe când în cazul compusului cu fosfor are loc un schimb izotopic rapid, acesta este extrem de redus la compusul cu siliciu şi nul în cazul acidului metawolframic, chiar după 214 h, aceste comportări fiind în strânsă legătură cu stabilitatea compuşilor investigaţi.

Într-un studiu de mare interes din punct de vedere structural, Raluca Ripan împreună cu Gh. Marcu au urmărit cu ajutorul izotopilor radioactivi formarea sărurilor acidului silico-12-wolframic în soluţii apoase, la tratarea acidului cu ioni marcaţi de: $^{24}Na^+$, $^{42}K^+$, $^{134}Cs^+$ şi $^{110}Ag^+$ sub formă de azotaţi. Toate substituţiile efectuate au dovedit permanent bazicitatea 4 a heteropoliacidului silico-12-wolframic şi au evidenţiat totodată caracterul de schimbător de ioni al lui, precum şi capacitatea de înlocuire a ionilor fixaţi în funcţie de numărul atomic Z al acestora.

Studiul comportării complecşilor binucleari de cobalt şi wolfram, a constituit obiectul altor cercetări efectuate de Raluca Ripan în colaborare cu Gh. Marcu, cu ajutorul metodei radiocromatografice. În acest scop s-au sintetizat complecşii respectivi cu ^{60}Co şi separat cu ^{185}W:

$(NH_4)_7[^{60}Co^{2+}\ ^{60}Co^{3+}\ W_{12}O_{42}].19\ H_2O$

$(NH_4)_7[Co^{2+}Co^{3+}\ ^{185}W_{12}O_{42}].19\ H_2O$

$(NH_4)_8[^{60}Co^{2+}\ ^{60}Co^{2+}W_{12}O_{42}].20\ H_2O$

$(NH_4)_8[Co^{2+}Co^{2+}\ ^{185}W_{12}O_{42}].20\ H_2O$

S-a lucrat la *p*H 6,4-7,5 iar irigarea cromatogramelor s-a făcut cu soluţii saturate de clorură de sodiu. Rezultatele obţinute au arătat că în soluţie apoasă predomină combinaţiile binucleare unitare, care migrează cu frontul solventului. În cazul acidulării cu $HClO_4$ la *p*H 1,5 se produce migrarea a 50 % din cobalt cu frontul, restul rămânând la start, confirmându-se astfel neechivalenţa atomilor de cobalt şi posibilitatea transformării lor în compuşi mononucleari,prin acidularea soluţiilor respective.

Cercetând viteza de schimb izotopic între 6-molibdocobaltiatul de amoniu, $(NH_4)_3H_6[Co(MoO_4)_6].7H_2O$ şi ionul de cobalt (II)marcat cu ^{60}Co, în mediu omogen, din lipsa schimbului izotopic, chiar şi după 311 zile, s-a stabilit existenţa anionului 6-molibdo-cobaltic în soluţie, stabilitatea remarcabilă a acestui anion în soluţie apoasă şi caracterul covalent al legăturii atom central-adend.

Studiul bazicităţii anionilor complecşi binucleari de cobalt: $[Co^{2+}O_4Co^{2+}O_4\ W_{12}O_{32}]^{8-}$ şi $[Co^{2+}O_4Co^{3+}O_4\ W_{12}O_{32}]^{7-}$ efectuate în colaborare cu A. Duca şi Gh. Marcu prin tratarea soluţiilor respective la *p*H 6 şi 5 cu răşină Amberlit IR-120 (forma H^+) şi apoi investigate polarografic şi radiocromatografic, au dovedit că structurile şi stabilităţile lor sunt diferite în mediu apos şi în mediu acid. Rezultatele obţinute au arătat că în funcţie de aciditatea mediului se schimbă chiar şi structura ionului complex, trecând la un grad de condensare mai scăzut, la o adevărată structură de heterolpoliwolframat.

Pe baza unui studiu comparativ de comportare a soluţiilor de heteropolicombinaţii wolframato-cobaltice de tipul:$[Co^{2+}_2\ W_{12}O_{42}]^{8-}$ şi $[Co^{2+}W_{12}O_{40}]^{6-}$ marcaţi cu ^{60}Co şi ^{185}W, Raluca Ripan şi N. Pascu au stabilit prin radiocromatografie şi radioelectroforeză pe hârtie, domeniul de stabilitate al heteropolicombinaţiilor binucleare studiate, ca fiind *p*H 6,7-10,27 iar al celor mononucleare *p*H 2,4-10,27, precum şi faptul că cei doi atomi de cobalt sunt neechivalenţi.

Cercetările asupra heteropoliwolframaţilor binucleari au fost extinse la clasa cu ioni metalici tranziţionali diferiţi: Co(II) şi Ni(II) şi Co(III), Fe(III). Astfel prin titrare conductometrică şi polarografie s-au evidenţiat speciile: $(NH_4)_5[Co^{2+}Co^{3+}W_{12}O_{42}][Ni^{2+}(NH_3)_2(H_2O)_2]$ şi

$(NH_4)_7\ [Co^{2+}Fe^{3+}W_{12}O_{42}].xH_2O$

De asemenea, au fost sintetizaţi şi studiaţi structural, pentru prima dată, heteropoliwolframaţii policationici de tipul: $X_8\ [Zn^{2+}Zn^{2+}W_{12}O_{42}]\ nH_2O$; $X_8[Ni^{2+}Zn^{2+}W_{12}O_{42}].nH_2O$; X= Na,K,$NH_4$;

$X_7[Ni^{2+}Fe^{3+}W_{12}O_{42}].nH_2O$; $X_8[Co^{2+}Co^{3+}W_{12}O_{42}].nH_2O$; X=K,$NH_4$;

$H_7\ [Co^{2+}Co^{3+}W_{12}O_{42}].nH_2O$ (colaboratori A. Duca, D. Stănescu şi M. Puşcaşiu).

Ulterior, s-a obţinut pentru prima dată un nou heteropolianion din seria 11-heteropoliwolframică sub forma sărurilor de amoniu şi potasiu: $(NH_4)_6\ [H_3NiFeW_{11}O_{40}].18H_2O$ şi $K_6\ [H_3NiFeW_{11}O_{40}].13H_2O$ confirmate prin spectre de raze X şi densitate (colaborator M. Puşcaşiu).

În continuarea acestor cercetări, s-au obţinut noi săruri heteropoliwolframice polinucleare din seria cu 11W şi anume:$(NH_4)_7[H_3NiZnW_{11}O_{40}].15H_2O$; $K_7[H_3ZnZnW_{11}O_{40}].12H_2O$;

$(NH_4)_7\ [H_3ZnZnW_{11}O_{40}].15H_2O$ precum şi hateropoliacizii cu simetrie cubică şi feţe centrate:

$H_8\ [NiZnW_{12}O_{42}].17H_2O$; $H_8\ [ZnZnW_{12}O_{42}].15H_2O$; $H_8\ [Co^{2+}Co^{3+}W_{12}O_{42}].nH_2O$ (colaborator D. Stănescu)

Pe bază de spectre electronice, a momentelor magnetice şi a coeficienţilor de extincţie, s-a dovedit coordinarea octaedrică a ionilor de Ni(II) în anionii: $[H_3NiFeW_{11}O_{40}]^{6-}$ şi $[H_3NiZnW_{11}O_{40}]^{7-}$ (colaboratori M. Puşcaşiu şi D. Stănescu).

Utilizând radioelectroforeza pe hârtie în soluţii apoase de diferite *p*H-uri, s-au stabilit domeniile de stabilitate şi neechivalenţa ionilor metalici din următorii heteropolianioni:$[H_3Zn^{2+}O_6Zn^{2+}O_4W_{11}O_{30}]^{9-}$; $[H_3Ni^{2+}O_6Zn^{2+}O_4W_{11}O_{30}]^{7-}$; $[H_3Ni^{2+}O_6Fe^{3+}O_4W_{11}O_{30}]^{6-}$; $[Zn^{2+}W_{12}O_{40}]^{6-}$; $[Fe^{3+}W_{12}O_{40}]^{5-}$ (colaborator N. Pascu).

Pe baza investigaţiilor efectuate cu ajutorul spectrelor de raze X, a analizei termogravimetrice, a polarografiei, a titrării conductometrice şi a suscepibilităţii megnetice, s-a studiat mecanismul de formare a heteropoliwolframaţilor din seria 2:11:

$K_6[NiSiW_{11}O_{40}H_2].15H_2O$ şi $K_5[NiPW_{11}O_{40}H_2].14H_2O$ stabilindu-se analogia structurală cu a heteropoliwolframaţilor din seria 1:11 (colaboratori M. Puşcaşiu, D. Stănescu şi P. Boian)

În urma unor studii cu ajutorul metodelor termice,ale spectrelor IR şi ale spectrelor de raze X, s-a stabilit analogia structurală a următorilor heterowolframaţi în stare solidă şi în soluţie apoasă: $K_6[NiSiW_{11}O_{40}H_2].15H_2O$; $(NH_4)_7[H_3NiO_6ZnO_6W_{11}O_{30}].15H_2O$;

$(NH_4)_7[H_3ZnO_6ZnO_4W_{11}O_{30}].13H_2O$;

$(NH_4)_6$ $[H_3NiFeW_{11}O_{40}].18H_2O$; K_6 $H_3NiFeW_{11}O_{40}.13H_2O$ (colaboratori M. Puşcaşiu, D. Stănescu, P. Boian).

Cu ajutorul ionilor de Ce(III) şi Ce(IV) Raluca Ripan şi I. Todoruţ au sintetizat o nouă serie de heteropoliwolframaţi din clasa 1:8 de tipul: M^I_5 $[Ce^{III}W_8O_{28}.xH_2O]$ şi M^I_4 $[Ce^{IV}W_8O_{28}].xH_2O$; M=Na, K, Rb, Cs, NH_4. Prin trecere peste răşini schimbătoare de ioni (forma H^+) s-au obţinut acizii liberi:

H_5 $[Ce^{III}W_8O_{28}]$ şi H_4 $[Ce^{IV}W_8O_{28}]$ a căror bazicitate a fost stabilită prin titrare conductometrică.

Heteropoliwolframaţii din clasa 1:8 au fost extinşi prin introducerea uraniului (IV) ca atom central: M^I_4 $[UW_8O_{28}].xH_2O$; M = Na, K, Rb, Cs, NH_4

Existenţa lor a fost atestată pe bază de analiză chimică şi termogravimetrică. Prin trecerea peste schimbător de ioni, s-a obţinut acidul liber H_4 $[UW_8O_{28}]$ a cărui bazacitate 4, a fost stabilită prin titrare conductometrică cu acetat de taliu (I). Totodată s-a determinat şi constanta de instabilitate $K = 7,04.10^{-5}$ (colaborator A. Botar).

Prin reacţia dintre ionii de MoO^{2-}_4 şi PO^{3-}_4 cu o soluţie de $Ti(SO_4)_2$ în raport de 1P:1Ti:12Mo la *p*H 1.5 s-a obţinut un nou tip de heteropolianion $[PTiMo_{12}]^{4-}$.(colaborator T. Budiu).

În prezent şcoala de chimie a heteropolicombinaţiilor din Cluj întemeiată de Raluca Ripan s-a dezvoltat şi diversificat considerabil, datorită foştilor elevi şi colaboratori ai săi, fiind elaborate numeroase cercetări moderne cu aplicaţii practice în domeniile de "vârf" ale ştiinţei.

În cadrul cercetărilor din domeniul compuşilor coordinativi, Raluca Ripan a dezvoltat şi un mare număr de cercetări din domeniul *chelaţilor metalici*. Lucrând în colaborare cu Cs. Vàrhelyi a sintetizat şi analizat câteva sute de derivaţi ai unor combinaţii complexe de tip chelatic din *clasa dioximaţilor de cobalt (III)* cu ciclopentandiondioxima ($CpdoxH_2$) şi ciclohexandiondioxima (Nioxima $NioxH_2$) şi diferite amine aromatice şi heterociclice, cum sunt: anilina, *o*-, *p*-etilanilina, *o*-, *p*-etoxianilina (fenetidina) şi altele de tipul:

$[Co(DH)_2$ (β-Picol)$_2]^+$; $[Co(DH)_2$(m-aminofenol)$_2]^+$;

$[Co(NioxH)_2$(α-naftilamin)$_2]^+$; $[Co(DifH)_2$)o-told)$_2]^+$;

$[Co)DifH)_2(NH_3)_2]^+$; $[Co(CpdoxH)_2$ (m-Tld)$_2]^+$.

Aceşti complecşi au fost studiaţi prin analiză termogravimetrică, pe bază de spectre în UV-Viz şi IR.În paralel, au fost obţinuti şi studiaţi chelaţi de cobalt (III)cu etilendiamina-bis-acetilacetonici (ec), cu piridina şi picolina, cum sunt cei de tipul: $[Co^{III}(ec)py_2]^+$ de culoare brună, de la care s-au obţinut o serie mare de săruri complexe cu anioni simpli şi complecşi. Ei au fost caracterizaţi pe bază de spectre UV şi IR (colaborator Cs. Vàrhelyi).

Împreună cu A. Fărcaş, Raluca Ripan a preparat şi studiat complecşi binucleari, de cobalt (II) ,cu etilendiamina şi trietilentetramina în prezenţa ligandului CN^-:

$[(CN)_4Co\text{-}en\text{-}Co(CN)_4]^{4-}$; $[(CN)_4Co\text{-}trien\text{-}Co(CN)_4]^{4-}$

Structurile lor au fost determinate prin analiză chimică, spectre IR şi măsurători magnetice.

Tot în această perioadă, Raluca Ripan şi Gh. Marcu au cercetat pentru prima dată la noi în ţară *structura unor combinaţii complexe cu ajutorul izotopilor radioactivi*, respectiv prin metoda schimbului izotopic în mediu omogen. Pe această cale s-a investigat structura complecşilor de tipul $[ZnPy_2X_2]$;

X= Cl, Br, I, SCN cu ajutorul zincului radioactiv ^{65}Zn, în mediu apos de acetonă, constatându-se existenţa unui schimb izotopic foarte lent, fapt care trădează o bună stabilitate a complecşilor cercetaţi. Totodată, s-au determinat produşii de solubilitate a sulfocian-halogenaminelor de zinc cu ^{65}Zn , stabilindu-se că solubilitatea descreşte în ordinea:$Cl^- > Br^- > I^- > SCN^-$, cel mai puţin solubil fiind derivatul cu sulfocian, fapt care justifică utilizarea sa la determinarea cantitativă a zincului.

Lucrând cu ^{90}Sr, Raluca Ripan şi Gh. Marcu au studiat structura hexametafosfaţilor de stronţiu. În acest scop s-a elaborat o metodă originală de sinteză a hexametafosfatului de stronţiu având marcaţi numai atomii de stronţiu din sfera interioară a complexului: $Sr[^{90}Sr_2(PO_3)_6]$. Prin metoda echivalenţei sau neechivalenţei atomilor în moleculă, după sinteza şi descompunerea compusului marcat, s-a constatat că activitatea se repartizează neuniform, fiind toată prezentă în ionul complex, fapt care atestă neidentitatea atomilor de stronţiu în molecula cercetată şi confirmă formularea dată.

Într-o altă lucrare s-a cercetat schimbul izotopic în mediu omogen, între ionii de hexametafosfat de stronţiu şi stronţiu marcat cu ^{90}Sr. Rezultatele obţinute au conformat de asemenea neechivalenţa atomilor de stronţiu în molecula studiată.

Remarcându-se pentru pasiunea faţă de combinaţiile complexe de care şi-a legat definitiv numele, Raluca Ripan a desfăşurat şi alte cercetări din domeniul chimiei anorganice, de separarea, concentrarea şi obţinerea unor elemente cum sunt: *telurul*, bismutul, molibdenul, aurul, uraniu ş.a. cu valoroase implicaţii practice. Printre preferinţele sale s-a aflat un element descoperit în 1872 pe meleagurile ţării noastre, *telurul*, căruia i-au fost dedicate numeroase cercetări. Astfel, în colaborare cu R. Palade, au fost obţinuţi şi studiaţi acizii hexacloro-şi hexabromotelurici şi s-au elaborat metode de analiză a telurului din minereuri.Ulterior, cercetările au fost continuate cu Gh. Marcu, ele vizând elaborarea de metode de anlaiză a telurului din minereuri cu conţinut de aur şi de plumb.

Lucrarea de importanţă capitală pentru chimia telurului a fost: "Găsirea produselor bogate în telur din industria neferoasă şi recuperarea telurului" efectuată în colaborare cu Gh. Marcu şi N. Pascu. Ea reprezintă cercetarea pentru prima dată la noi în ţară a produselor din diferitele faze ale industriei metalelor neferoase, spre a găsi locul de concentrare al telurului. Pe baza ei s-a stabilit că, în România, telurul urmăreşte metalele neferoase alături de care apare în minereuri şi se concentrează mai mult în scoarţele de la desarginţarea plumbului, ulterior trecând în glazurile de la cupelaţie. Pe baza acestor observaţii, s-a elaborat un procedeu de extracţie a telurului din glazurile de la cupelaţia aurului, pe cale umedă, prin dezagregare cu acid acetic şi recuperarea acestuia. Procedeul a fost transpus în pilot la Uzinele Metalochimice de la Baia Mare. Ulterior, s-a stabilit şi o nouă metodă rapidă de dozare a telurului prin reducere cu tiosemicarbazidă.

Apreciind că: "Omul de ştiinţă se evidenţiază numai prin activitatea chemată să deschidă drumuri în lumea necunoscutului şi numai în măsura în care creaţia sa slujeşte omului", Raluca Ripan a fost permanent preocupată ca rezultatele cercetărilor să-şi găsească aplicaţii practice. Dintre multiplele activităţi desfăşurate în această direcţie, se cuvine a fi menţionate următoarele:

Elaborarea unui nou procedeu chimic de valorificare a elementelor utile din produsele secundare rezultate la prăjirea piritelor, în special a prafului de la filtru şi de la canalul de fum (în colaborare cu Gh. Marcu şi N. Pascu). Prin leşierea cu soluţii diluate de hidroxid de amoniu se obţin soluţii de sulfat de amoniu ce pot fi utilizate ca îngrăşământ , iar prin tratarea nămolului rezultat cu hidroxid de sodiu şi apoi cu lapte de var, se extrage arsenul sub formă de arseniat de calciu, un produs cu acţiune insecticidă.

Pentru înlocuirea platinei în unele ustensile de laborator, Raluca Ripan, N. Pascu şi Gh. Marcu au realizat un aliaj de aur-platină, care poate fi utilizat cu succes la efectuarea topiturilor cu carbonaţi alcalini, pirosulfat de potasiu, azotaţi alcalini şi amestecuri de azotaţi şi carbonaţi alcalini, precum şi în prezenţa unor acizi minerali la cald, cum sunt acizii fluorhidric, clorhidric, azotic şi sulfuric.

Utilizând aur radioactiv ^{198}Au, Raluca Ripan împreună cu Gh. Marcu, N. Pascu şi V. Chira au determinat viteza de circulaţie pe faze la flotaţia piritelor aurifere din instalaţiile de la Uzina de cianuraţie de la Săsar (Baia Mare). Pe baza rezultatelor obţinute s-a optimizat procesul tehnologic în uzina amintită. Ulterior procedeul a fost aplicat şi la studiul cianuraţiei în condiţiile minereurilor aurifere de la Baia de Arieş (colaboratori: N. Pascu, A. Ungureanu şi V. Cordiş).

Pentru rafinarea plumbului de argint, Raluca Ripan şi Gh. Marcu au aplicat metoda topirii zonare, iar argintul s-a urmărit cu ajutorul radioizotopului ^{110}Ag. Rezultatele obţinute, arată că numai după patru treceri prin instalaţie, conţinutul de argint în plumb a scăzut de 107 ori faţă de cel iniţial.

Împreună cu C. Liteanu, Raluca Ripan a elaborat un procedeu de obţinere a bismutului, iar în colaborare cu A. Duca, a preparat molibdatul de amoniu. De asemenea au mai fost făcute studii asupra caustificării sărurilor alcaline cu ajutorul aluminatului de calciu, precum şi de extracţie a azotatului de uranil cu acetat de etil şi diverşi salefianţi (colaboratori: C. Mirel şi I. Eger).

Valoroasele rezultate obţinute în domeniu aplicativ al activităţii de cercetare s-au materializat şi în *brevetarea ca invenţii* a numeroase dintre ele. Elaborate împreună cu o serie de colaboratori, acestea vizează: procedee de obţinere a uraniului din minereuri, procedee de deferizare şi albire chimică a caolinului, de separare a aurului, paladiului şi platinei, de recuperare a aurului, precum şi obţinerea unui preparat de aur lichid strălucitor pentru decorarea sticlei de menaj.

Vasta şi bogata activitate de chimist anorganician a Ralucăi Ripan a fost dublată permanent cu cea de chimist analist, fapt pentru care s-a implicat cu pasiune în găsirea şi elaborarea a numeroase *metode de analiză chimică*, aceste lucrări reprezentând aproximativ o treime din activitatea sa ştiinţifică. În acest context, se menţionează că Raluca Ripan este cea care *a introdus pentru prima dată în ţara noastră, semimicroanaliza*, la Facultatea de Chimie din Cluj.

Debutul în domeniul analizei chimice l-a făcut sub conducerea profesorului Gheorghe Spacu, elaborând o nouă metodă volumetrică de dozare a nichelului şi o nouă metodă de determinare a clorurilor în prezenţa sulfocianurilor. Ulterior, Raluca Ripan a elaborat şi publicat noi metode de analiză chimică, printre care se numără: o nouă metodă microchimică pentru separarea zincului de cupru, o nouă reacţie foarte sensibilă pentru diferenţierea acidului ftalic de acidul tereftalic, contribuţii la separarea metalelor din grupa III-a analitică, determinarea potenţiometrică a selenocianurilor, dozarea argentometrică a selenocianurilor şi determinarea potenţiometrică a cianaţilor.

Alte lucrări de chimie analitică au fost efectuate în colaborare cu C. Drăgulescu (determinarea unor compuşi ai seleniului), cu E. Popper (determinarea unor compuşi ai telurului) şi cu G. Ciuhandu (determinarea ionului selenic). Utilizând acidul benzoic ca reactiv analitic, Raluca Ripan şi I. Pârvu au elaborat noi metode de dozare rapidă a aluminiului, de separare a aluminiului de zinc şi de separare a fierului de mangan. Cu ajutorul hexametafosfatului ca reactiv de complexare, Raluca Ripan şi C. Stanisav au elaborat noi metode de separare a sulfatului de plumb de silice, precum şi a elementelor divalente de cele trivalente.

Cu ajutorul tiosemicarbazidei, Raluca Ripan, Gh. Marcu şi N. Pascu au elaborat metode de separare şi determinare cantitativă a seleniului şi telurului. O altă serie de lucrări efectuate în colaborare cu Gh. Pop au folosit acidul ascorbic ca agent reducător în cadrul unor metode polarografice de separare şi determinare a elementelor platinice şi a aurului. Numeroase alte lucrări au urmărit determinarea uraniului (VI) pe cale spectrofotometrică (E. Kiss, E. Szekely), a toriului prin extracţia complexului cu hexarodanocromat (III) (I. Eger), a aurului din soluţii cianice (A. Marc, V. Cordiş), a uraniului (V. Săceleanu), precum şi a plumbului, cadmiului şi seleniului ca seleniţi (Gh. Vericeanu).

Multe din rezultatele cercetărilor sale au fost comunicate la Congrese internaţionale de chimie pură şi aplicată (IUPAC) de la Lisabona (1956), Paris (1957), Montreal (1961), Londra (1963), Moscova (1965),precum şi la Conferinţele internaţionale de chimie coordinativă de la Detroit (1961),Stockholm (1964), Tokyo (1965), St. Moritz (1966), Jena (1969) şi la prima şi a doua Conferinţă Internaţională pentru Utilizarea Paşnică a Energiei Atomice de la Geneva, 1955, respectiv 1958.

La catedră şi la institut, Raluca Ripan a fost vizitată de reputaţi oameni de ştiinţă din diferite ţări ale lumii, printre care: V.I. Spiţin, V.N. Condratiev, V.N. Rebinder, O.A. Reutov (Moscova), I. Kirman şi P. Lauren (Franţa), Barbara Serafimova şi Janina Chojnoska (Polonia), I. Tömösközy (Ungaria), Tiselius Arne (Suedia), Hunn Jeo-Tseng (China), S. Kirschner (SUA), G. Pannetier (Franţa), şi alţii.

Bogata şi valoroasa activitate ştiinţifică a savantului român s-a bucurat de aprecieri internaţionale, fapt pentru care a fost aleasă "Membru de onoare al Societăţii de Chimie Industrială a Franţei" şi "*Membru al Societăţii Germane de Chimie*".

Totodată, Universitatea "Nicolaus Copernic" din Torun (Polonia)i-a acordat în 1963 titlul de "**Doctor honoris causa**".

Viaţa şi munca savantului Raluca Ripan, îndemnul permanent către muncă şi viaţă, către probitate şi imaginaţie, va rămâne un exemplu viu pentru tineretul studios, un model de încredere în forţele proprii şi de apărător al comorilor noastre culturale şi ştiinţifice.

Bibliografie

1. RIPAN, R.., Amintiri despre anii de şcoală, Ed. Politică, Bucureşti, 1966
2. MARCU, G., "O viaţă închinată ştiinţei - Acad. Raluca Ripan", Steaua, iunie 1974, p.19
3.RIPAN, R. , "Prezentul şi viitorul omenirii sub auspiciile fertilizante ale ştiinţei", Munca, 1968, 5 septembrie
4. MACAROVICI, C.G. şi MUNTEANU G., "Raluca Ripan", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1982
5. x x x "Omagiu Acad. Prof. Raluca Ripan", Ed. Academiei, 1966

IONEL HAIDUC

Raluca Ripan - profesor şi creator de şcoală

Învăţământul universitar românesc este relativ tânăr dacă îl comparăm cu acela din ţările Europei Occidentale. Un secol poate însemna mult în istorie, prin multitudine de evenimente şi răsturnări care se pot produce, dar în istoria învăţământului un asemenea răstimp este abia suficient pentru a crea o tradiţie.

Secolul care a trecut de la naşterea celei care a fost academician Raluca Ripan a coincis cu anii de consolidare a învăţământului universitar din România, iar faptul că sunt încă activi oameni care au fost contemporani şi elevi ai celor care au pus fundamentul învăţământului superior românesc din Ardeal dovedeşte tinereţea relativă a acestuia. Chimiştii formaţi la Cluj, din generaţia trecută de 50 de ani., au fost produsul şcolii universitare ilustrate de numele academicienilor Ioan Tănăsescu, Raluca Ripan şi Constantin Macarovici şi ale unor profesori ca Ioan Cădariu şi Candin Liteanu, ultimii neîncoronaţi cu laurii calităţii de membru al Academiei Române (deşi o meritau din plin) dar nu mai puţin valoroşi, respectaţi şi iubiţi de discipolii lor.

Printre profesorii care au lăsat urme profunde în învăţământul universitar de chimie de la Cluj şi din ţară se numără, fără îndoială şi academicianul Raluca Ripan. A venit la Cluj, la îndemnul şi recomandarea profesorului Gheorghe Spacu, în 1920, de la Iaşi, unde absolvise facultatea de chimie cu un an înainte şi fusese numită preparator. La Iaşi a fost studenta unor profesori de mare calitate, adevăraţi pionieri ai învăţământului universitar românesc, printre care Petru Poni (cu studii la Sorbona), Anastasie Obregia (cu doctoratul obţinut la Zürich, colaborator al lui Alfred Werner), Petru Bogdan (cu studii la Leipzig şi Berlin), Nicolae Costăchescu (primul doctor în chimie care a obţinut titlul în România) şi Gheorghe Spacu (specializat la Viena si Berlin). Aceşti oameni mari şi-au consacrat cea mai mare parte a efortului lor vocaţiei de dascăl universitar, dar au pus si bazele primelor cercetari de chimie din ţară.

La Cluj Raluca Ripan a fost încadrată ca şef de lucrări. Şcoala de chimie clujeană era atunci, la începuturile sale, condusă de trei profesori: Gheorghe Spacu (chimie anorganică şi analitică), Adrian Ostrogovici (chimie generală) şi Dan Rădulescu (chimie organică şi chimie fizică). Toţi trei s-au distins nu numai prin munca lor la catedră ci şi prin valoroase cercetări ştiinţifice originale.

În această ambianţă academică s-a format Raluca Ripan. Obţinând titlul de doctor în chimie în anul 1922, a fost numită în 1925 conferenţiar suplinitor, iar în 1931 conferenţiar definitiv la catedra de Chimie anorganică şi analitică. Titlul de profesor universitar suplinitor l-a obţinut în 1940, iar pe cel de profesor universitar titular în 1942, după ce se remarcase printr-un număr însemnat de lucrări ştiinţifice, publicate în ţară şi străinătate, şi fără îndoială câştigase aprecierea pentru activitatea de la catedră. De atunci şi până la pensionare în 1964, la împlinirea vârstei de 70 ani, Raluca Ripan a fost profesorul pe care s-a bazat învăţământul de chimie anorganică de la universitatea clujeană. A predat discipline de chimie anorganică, analitică, chimie generală şi chiar chimie alimentară. Cei care au avut prilejul să-i audieze cursurile nu pot uita prezenţa distinsă a profesorului, atmosfera uneori gravă, alteori mai relaxată, dar întotdeauna cu adevărat academică, din sala de curs. Personalitatea profesorului Raluca Ripan era copleşitoare şi adeseori intimida pe tinerii studenţi, mai ales în vizitele pe care le făcea uneori în laboratorul de lucrări practice, unde fiecare era întrebat, ascultat cu atenţie, lăudat sau dojenit, după caz. Dacă reuşeai să-ţi învingi timiditatea descopereai omul care se ascundea în halatul profesorului, cu căldura sufletească şi dorinţa de apropiere faţă de student. Examenul era aşteptat cu teamă şi emoţie, dar nici un student, nu ieşea nemulţumit: nota, aprecierea erau drepte, oricare ar fi fost. Îmi amintesc examenul de chimie anorganică. Era – cred – primul

Acad. IONEL HAIDUC, Universitatea "Babeş- Bolyai" Cluj- Napoca. Facultatea de Chimie

meu examen ca student. În primul semestru se făcea chimie generală, iar din chimia anorganică descriptivă se preda doar hidrogenul şi oxigenul. M-a ascultat, mi-a pus câteva întrebări despre hidrogen, apoi m-a privit îndelung şi m-a întrebat: "De unde ştii asta ?". I-am răspuns că din tratatul lui Pascal (aveam timp din belşug şi citisem primul volum; pe celelalte nu le-am mai citit nici până azi, fiindcă între timp am învăţat că un asemenea tratat, în multe volume, nu se citeşte pagină cu pagină ci doar se consultă la nevoie). Raluca Ripan a zâmbit uşor, mi-a oferit o ţigară (tocmai apăruseră ţigările bulgăreşti "super-long"). Am răspuns că nu fumez, dar am cerut permisiunea s-o iau ca amintire (am păstrat-o mulţi ani, până când băieţii mei au crescut şi au început să fumeze, iar ţigara a dispărut pe neobservate).

Cursul profesorului Raluca Ripan era prezentat liber, bogat în informaţie, decurgea ca o povestire. Făcea legături neaşteptate, adeseori abandona firul principal pentru a spune lucruri interesante, apoi revenea şi lecţia trecea pe nesimţite. Nu aveai senzaţia că asişti la o prelegere "ex catedra", ci la o convorbire în care profesorul îţi împărtăşeşte din bogatele sale cunoştinţe ca unui curios care a întrebat şi i se răspunde.

În cei aproape 45 de ani petrecuţi printre studenţi, între 1920 şi 1964, ca şef de lucrări -conferenţiar -profesor, Raluca Ripan şi-a adus contribuţia la pregătirea tuturor generaţiilor de chimişti care s-au format la Cluj. Cred că fiecare a rămas cu ceva, a fost într-un fel sau altul influenţat de contribuţia profesorului Raluca Ripan la formarea personalităţii sale profesionale.

Raluca Ripan a fost unul dintre profesorii pentru care activitatea de la catedră se îmbina în mod natural cu cea din laborator. Laboratorul era nu numai un loc de formare profesională a studentului ci şi loc de perfecţionare continuă, prin cercetare, a colaboratorilor, cadre didactice, loc în care erau chemaţi şi studenţii mai buni. Preocupările şi interesul pentru cercetare, probabil că le-a moştenit de la Gheorghe Spacu. Raluca Ripan a lăsat în urma sa o listă de peste 300 de lucrări ştiinţifice, publicate în ţară şi în străinătate, realizate împreună cu colaboratorii săi numeroşi, pe care i-a avut ca şef de catedră şi director de institut. A publicat primele lucrări ştiinţifice în anii 1922-23, împreună cu profesorul Gheorghe Spacu. În anii următori a devenit independentă din punct de vedere ştiinţific, a publicat câteva lucrări singură şi apoi cu diverşi colaboratori. Numele Ralucăi Ripan apare primul pe toate lucrările publicate după 1924 (cu excepţia a două lucrări în colaborare cu Gheorghe Spacu) potrivit obiceiului vremii, împrumutat din viaţa academică germană şi rusească, mai ales, în care profesorul era prin definiţie prim autor. Astăzi obiceiul s-a schimbat; în România, probabil profesorul C.D. Neniţescu a fost primul care, dorind să stimuleze şi să scoată în evidenţă contribuţia colaboratorilor, a semnat multe lucrări în urma acestora; procedeul a fost luat şi de alţi profesori.

Cele peste 300 lucrări ştiinţifice sub semnătura Academician Raluca Ripan şi colaboratorii săi acoperă domenii foarte variate ale chimiei anorganice şi analitice, fundamentale şi aplicative. Ele reflectă nu numai diversitatea intereselor şi cunoştinţelor Ralucăi Ripan ci şi personalitatea colaboratorilor, care aveau mână liberă să-şi dezvolte preocupările ştiinţifice şi să urmărească tema preferată.

Dintre numeroasele lucrări publicate de Raluca Ripan, cele referitoare la izo- şi heteropolicombinaţii (numite astăzi polioxometalaţi) ocupă un loc aparte. Întâi, fiindcă reprezintă o îndepărtare de lucrările de chimie coordinativă clasică, în care se vedea continuarea şcolii de chimie anorganică create de Gheorghe Spacu. Izo- şi heteropolicombinaţiile erau o linie nouă de cercetare, introdusă prima oară în ţara noastră, la Cluj. Apoi, prin numărul mare de colaboratori implicaţi în cercetările din acest domeniu se crea o şcoală. În fine, prin unele contribuţii aduse şcoala românească de chimie a izo- şi heteropolicombinaţiilor se remarca în lume şi se alătura altor şcoli de cercetare existente (nu multe) în acest domeniu. Este adevărat că unele din interpretările şi concluziile acestor cercetări sunt astăzi depăşite, dar la vremea lor abordarea domeniului reprezenta un act de curaj ştiinţific, care se putea baza numai pe încrederea câştigată prin rezultatele obţinute în alte cercetări de chimie coordinativă. Primele lucrări din domeniu au fost publicate de Raluca Ripan în colaborare cu Candin Liteanu, în 1945, după care s-au alăturat şi alţi colaboratori şi doctoranzi.

Am afirmat mai sus că abordarea chimiei izo- şi heteropolicombinaţiilor a fost un act de curaj datorită complexităţii sale şi a confuziei care domnea în legătură cu compoziţia şi structura multor combinaţii din această familie, precum şi a mijloacelor de investigare relativ modeste de care dispunea atunci ştiinţa chimică. Se încerca (nu fără succes) folosirea unor metode fizio-chimice, mai ales electrochimice, dar acestea dădeau informaţii limitate, uneori greu de interpretat corect şi numai despre procesele care aveau loc în soluţie. Toate cercetările efectuate în această perioadă, indiferent de laborator, în diverse ţări, sunt marcate de aceste puncte vulnerabile. Abia în ultimul timp, prin aplicarea pe scară largă a metodelor de determinare a structurii prin difracţie a razelor X în cristale, s-a făcut mai multă lumină în jungla izo- şi heteropolicombinaţiilor. La vremea lor însă, cercetările efectuate şi publicate sub conducerea Acad. Raluca Ripan au contribuit la adunarea unui bogat material experimental şi la menţinerea unui interes viu faţă de aceste combinaţii anorganice, care cu greu îşi lăsau dezvăluite secretele.

O treaptă nouă a fost marcată de descoperirea heteropolicombinaţiilor cu conţinut de metale. Aceasta a deschis un câmp vast, practic nelimitat de investigaţie. Grupele de cercetare conduse de Raluca Ripan, la

Catedra de chimie anorganică şi la Institutul de Chimie de la Cluj, s-au angajat de timpuriu pe noua direcţie. Cred că aici au fost obţinute şi cele mai importante rezultate, prin sinteza unor clase noi de heteropolicombinaţii, conţinând diverse metale tranziţionale (fier, cobalt, nichel, toriu, uraniu şi altele). Aceste noi clase reprezintă contribuţii de necontestat la chimia heteropolicombinaţiilor fiindcă teoriile şi interpretările se modifică sau se perfecţionează odată cu dezvoltarea ştiinţei, dar faptele experimentale rămân, iar noii compuşi intră în patrimoniul peren al chimiei anorganice.

Afirmaţia că în domeniul izo- şi heteropolicombinaţiilor Raluca Ripan a creat o şcoală este susţinută şi de faptul că interesul pentru aceste combinaţii şi cercetările au continuat la Cluj şi după ce Academicianul Raluca Ripan s-a stins. Deşi disponibilităţile modeste de aparatură şi metode de cercetare, ca şi o oarecare izolare de viaţa ştiinţifică internaţională s-au răsfrânt negativ, şcoala românească şi-a menţinut prezenţa în domeniul "rebotezat" al polioxometalaţilor. În ultimii ani aceste combinaţii au reintrat în actualitatea ştiinţifică prin particularităţile lor structurale care atrag cercetători ce dispun de un arsenal ultramodern de mijloace de cercetare, ca şi prin aplicaţii spectaculoase, de exemplu în domeniul catalizei şi materialelor noi pentru tehnologiile avansate. De aceea sper că domeniul nu va fi abandonat şi nici rezultatele obţinute în trecut uitate. Prin colaborări internaţionale cu colegi mai avantajaţi de soartă, contribuţiile chimiştilor anorganicieni din Cluj la chimia polioxometalaţilor se pot situa din nou în fluxul principal al cercetărilor.

Aş dori să închei aceste rânduri, închinate respectuos memoriei celei care a fost academicianul Raluca Ripan, cu o notă personală. Eu nu am avut ocazia să fiu mult timp colaboratorul său; am publicat împreună doar o singură lucrare, în anul 1960, realizată ca student, în ultimul an al facultăţii. Preocupările mele s-au îndreptat de atunci spre alt domeniu (ciclurile anorganice, mai târziu chimia organometalică) dar pot fi recunoscător profesorului meu Raluca Ripan pentru faptul că, deşi eram student, nu a stat în calea acestor preocupări, nu mi-a impus domeniul său de cercetare şi a fost de acord să prezint o lucrare de diplomă despre chimia ciclurilor anorganice, care devenind în 1960 o carte, a schimbat tot cursul ulterior al vieţii mele. Interesul pe care mi l-a stârnit însă chimia izo- şi heteropolicombinaţiilor, la cursurile predate de Raluca Ripan şi la sesiunile de comunicări ale universităţii sau Academiei, unde Raluca Ripan şi colaboratorii erau întotdeauna prezenţi cu lucrări din acest domeniu, a rămas viu (deşi oarecum pasiv) în preocupările mele. Şi astăzi, consultând curent literatura recentă, notez lucrările mai interesante din domeniu. Câteva idei bune pe care le-aş fi avut (de exemplu polioxometalaţi cu grupări constitutive organometalice) le-au realizat alţii (nu poţi încerca tot ce îţi trece prin gând, iar idei bune nu apar într-un singur loc). Poate este prea târziu ca să mai sper că pot face ceva, cât de modest, în acest domeniu, ca un omagiu pe care aş vrea să-l aduc memoriei Ralucăi Ripan. Sper însă că printre tinerii, care vor veni, se vor găsi câţiva care să facă să renască contribuţiile chimiei româneşti la chimia polioxometalaţilor. Sunt gata să-i ajut, cu gândul că am învăţat de la profesori şi creatori de şcoală ca Raluca Ripan, că adevăratul cercetător nu alege calea cea mai uşoară, spunând "asta nu se poate face", ci găseşte modul de a ocoli greutăţile şi de a urma drumul pe care îl călăuzeşte propria curiozitate ştiinţifică.

DAN MACAROVICI

Academician Raluca Ripan - ctitor al Institutului de Chimie din Cluj-Napoca

Odată cu înființarea la Cluj după Marea Unire, în 1919, a Universității Daciei Superioare a luat ființ și Secția de Chimie din cadrul Facultății de Științe. Se împlinesc de atunci 75 de ani.

Această secție a fost înființată prin grija și cu munca unui mic grup de profesori veniți de la București și Iași: Gheorghe Spacu, Adrian Ostrogovici, Dan Rădulescu, Ioan Tănăsescu, Raluca Ripan și încă câțiv entuziaști.

Lor li s-au alăturat cu timpul alți colaboratori, tineri absolvenți ai facultăților de științe din țară sa proveniți chiar din tânăra Secție de Chimie a Facultății de Științe din Cluj.

S-a format astfel un nucleu de cadre didactice dar și de cercetare cu calități profesionale deosebit care ar putea fi numit și chiar a și fost, nucleul pionierilor învățământului și cercetării românești de chimi din Cluj.

În cele două decenii, care au urmat, roadele activității lor au devenit cunoscute în întreaga lum științifică a timpului atât în țară cât și mult în afara granițelor.

Pe bună dreptate renumele câștigat, recunoașterea activității acestui nucleu, a fost factorul care determinat denumirea sa cu titlul onorant de "Școala de chimie de la Cluj".

În primele rânduri, ale celor care au muncit și au creat aceste renume, a fost și Raluca Ripan.

Tragedia sfârtecării țării în 1940, războiul și perioada deosebit de grea, care a urmat, a marcat activitatea acestui grup de elită al cercetării în chimie, care se formase la Cluj.

Mutarea în refugiu la Timișoara, reîntoarcerea la Cluj în 1945, munca de reorganizare a întreg activități a fost făcută practic de același grup de entuziaști.

Au urmat apoi ani dificili din toate punctele de vedere, dar și de strădanii de redresare, de continua și amplificare a activității începute în urmă cu mai bine de două decenii.

În toate aceste frământări s-a remarcat, ca o personalitate cu deosebită energie, spirit de inițiativă organizatoric Raluca Ripan, pe atunci deja profesor, șef al catedrei de chimie anorganică și analitică. pofida condițiilor neprielnice Raluca Ripan și colaboratorii săi nu au abandonat un singur moment mun de cercetare propriu-zisă.

Această strădanie, activitatea deosebit de rodnică, întinsă și variată, a celei care a fost Raluca Rip a fost recunoscută. În 1948 a fost conferit profesoarei Raluca Ripan titlul de Membru al Academiei.

Condițiile schimbate sau în curs de schimbare din acei ani au dus la o creștere deosebit de mar cerințelor de cadre specializate, precum și la necesitatea continuării dezvoltării cercetării din to domeniile atât fundamentale cât și pentru rezolvarea unei serii de probleme practice puse îndeosebi industria aflată în refacere sau construcție.

În domeniul chimiei, cerinței de cadre specializate i s-a răspuns prin transformarea Secției de Chin a Facultății de Științe în Facultate de Chimie de sine-stătătoare, cu un număr de studenți cu mult mai m decât în anii de imediat de după război. Nu întâmplător primul decan al acestei facultăți a fost Raluca Rip

Cerințele cercetării, poate mai mult în domeniul chimiei decât în altele, nu mai puteau fi î rezolvate în exclusivitate în cadrul învățământului superior. Apărea ca evidentă necesitatea înființării u colective de cercetare aparte, chiar institute, care să preia cel puțin o parte dintr-o astfel de misiune.

Prof. DAN MACAROVICI, Institutul de Chimie Cluj- Napoca

Academia a fost cea care a preluat inițiativa pentru toată țara, iar la Cluj, pentru domeniul chimiei, a încredințat-o celei care făcuse deja dovada că poate și știe să o ducă la bun sfârșit: Academician Raluca Ripan.

La început, în 1949, Filiala din Cluj a Academiei a organizat un colectiv de cercetare foarte puțin numeros, nouă persoane, cadre didactice universitare. Acest colectiv a început să-și desfășoare activitatea în localurile Facultății de Chimie.

La numai un an, în 1950, s-a pus problema înființării unui institut de chimie cu personal propriu, mai numeros și mai ales cu un local adecvat.

Institutul de Chimie din Cluj preconizat a luat ființă în anul 1951. Director a fost numit academician Raluca Ripan, cu misiunea de a-i da viață, a-l organiza, dota și popula cu cadrele necesare. Și toate acestea pornind practic de la aproape nimic.

O clădire aflată la marginea de vest a Clujului, destinată prin anii 1938-1939 unui institut cu alt profil, începută atunci dar departe de a fi terminată, a fost încredințată directorului Raluca Ripan și celor care o secondau de aproape, profesor Constantin Macarovici director adjunct și academician Ioan Tănăsescu șef de secție, pentru viitorul institut.

Lucrările de amenajare au cuprins totul începând de la uși, ferestre, tencuieli și vopsiri, instalații electrice de forță și iluminat, apă, încălzire, gaz metan pentru laboratoare, nișe cu motoare de exhaustare, mobilier de laborator, mese, scaune, dulapuri și așa mai departe.

Începute în anul 1950 amenajările au continuat și în anul următor, când în local au intrat primii cercetători.

Academician Raluca Ripan, în calitate de director al institutului s-a zbătut, a solicitat, a perseverat și a obținut fondurile necesare înzestrării cu aparatura, sticlăria și substanțele fără de care nu s-ar fi putut începe nici cea mai neînsemnată activitate.

În orice caz, atunci când s-a început activitatea în noul local, câteva laboratoare erau dotate cu minimul necesar.

Chiar de la început a existat și preocuparea pentru procurarea informației științifice absolut necesare, punându-se bazele unei biblioteci de cărți și reviste de specialitate din întreaga lume.

Aceeași grijă a manifestat-o și în ceea ce privește alegerea colaboratorilor. Nu de puține ori academician Raluca Ripan a călcat cunoscutele canoane ale epocii privind alegerea cadrelor dacă știa că aduce în institut un om de nădejde, bine pregătit profesional și atras de munca de cercetare.

În anul 1951 Institutul de Chimie din Cluj și-a început activitatea cu 23 cercetători împărțiți în trei secții: anorganică, organică și chimie fizică.

Academician Raluca Ripan a fost director al Institutului de Chimie din Cluj până în anul 1970.

Preocupările Academicianului Raluca Ripan privind dezvoltarea institutului din toate punctele de vedere nu s-au oprit odată cu inaugurarea acestuia, ci, s-ar putea spune că s-au multiplicat, continuându-se susținut până la încheierea mandatului său de director.

În timp, pe măsura obținerii fondurilor necesare, institutul și-a mărit suprafața utilă prin amenajarea ultimelor părți din clădirea începută dar neterminată în care se afla.

La sfârșitul mandatului său directorial se preconiza deja completarea clădirii cu o aripă simetrică, existentă atunci doar pe planșa proiectantului inițial.

Un efort deosebit l-a depus academician Raluca Ripan în vederea aducerii din străinătate, a unor aparate de analiză și control la nivelul existent în întreaga lume: spectrofotometre în ultraviolet și vizibil, în infraroșu, polarograf, analizor termic, difractometru cu raze X, cromatografe și altele.

Dotarea bibliotecii ajunsese în anii 1965-1970 practic la zi, permițând o documentare completă pentru toate problemele cercetate.

În paralel cu dotarea materială s-a dezvoltat și activitatea de cercetare și a crescut și numărul cercetătorilor. La începutul anilor '70 lucrau în institut mai mult de 50 cercetători cu studii superioare.

Creșterea numerică a cercetătorilor poate fi considerată doar ca o creștere cantitativă și nu ar fi fost suficientă, a crescut însă și calitatea acestora, calificarea lor.

Pentru a realiza acest deziderat, al unei calități corespunzătoare a muncii de cercetare, au fost angrenați ca îndrumători ai tinerilor cercetători unii din cei care au format sau au făcut parte din acea "Școală de chimie de la Cluj" menționată.

Este suficient să arătăm că prin grija academicianului Raluca Ripan au lucrat în institut și au dirijat colective de cercetare academician Ioan Tănăsescu, profesor Constantin Macarovici membru corespondent al Academiei, profesor Cornel Bodea membru corespondent al Academiei, profesor Candin Liteanu, doctor decent Francisc Hodoșan, profesor Alexandru Duca, profesor Valer Fărcășan și lista ar putea fi continuată.

Fiecare din aceștia și nu în ultimul rând academician Raluca Ripan, au format în jurul lor cercetători bine pregătiți, cu o bună calificare profesională, capabili la rândul lor să-și pună probleme și să poată să le rezolve.

Acest fapt este ilustrat de numărul mare de lucrări şi cărţi publicate, de prezenţele active la congrese şi sesiuni ştiinţifice din ţară şi străinătate, precum şi de numărul mare, în raport cu totalul personalului de cercetare, al celor care au obţinut titlul de "Doctor" sub conducerea unora din cei menţionaţi.

Numai sub conducerea directă a academicianului Raluca Ripan, în perioada cât a fost director, au obţinut titlul de "Doctor" un număr de 14 cercetători din institut.

Academician Raluca Ripan a încurajat, pe cât a fost posibil în această perioadă, participarea la manifestări ştiinţifice peste hotare, dar mai ales trimiterea de cercetători la diferite stagii de perfecţionare în străinătate, în laboratoare de prestigiu.

În acest fel calităţile profesionale ale cercetătorilor, activitatea şi realizările din institut au fost făcute cunoscute şi au putut fi apreciate la valoarea lor reală în ţară şi peste hotare.

Toată această activitate, foarte succint prezentată, ne dă dreptul şi ne obligă să consacrăm ca "Ctitor al Institutului de Chimie din Cluj-Napoca" pe academician Raluca Ripan.

Pe temeliile puse cu deosebită trudă de ctitor, Institutul de Chimie din Cluj-Napoca şi-a continuat dezvoltarea şi activitatea pe o linie ascendentă.

S-a mărit localul şi numărul celor care lucrează în cadrul acestui Institut, s-au diversificat preocupările şi se fac eforturi susţinute ca nivelul calităţii să nu scadă.

Greutăţile economice, cu care se luptă şi în prezent cercetarea, dificil de apreciat dacă sunt mai mari sau mai mici decât cele din perioada de început, nu pot descuraja pe cei care au avut în faţă exemplul ctitorului şi care au credinţa că ceea ce a creat Raluca Ripan nu se va pierde.

Modul în care actuala generaţie de cercetători încearcă să meargă înainte dă certitudinea că institutul reprezintă deja şi va dezvolta şi în viitor, alături de Facultatea de Chimie, buna tradiţie a "Şcolii de Chimie de la Cluj".

IOAN PREJMEREANU
ION SEBE
LUCIAN FLORU

Sinteze de s-triazin-Δ^2-pirazoline

I. Reacţia 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinelor cu clor-s-triazinele

C.Z.: 547 873

The 3,5 dyphenil-Δ2-pyrazoline acylation reaction with cyanuril chloride or its mono- or di-substituted derivatives is studied, function of the nucleophilic reagent nature, acylation agent structure, catalyst presence, temperature, reaction solvent. Ten s-triazine-Δ2-pyrazoline structures were synthetised and characterized.

Substituţia halogenilor din clorura de cianuril şi derivaţii mono- şi disubstituiţi ai acesteia cu alte amine a fost intens studiată atât din punct de vedere teoretic, cât şi al aplicaţiilor practice legate îndeosebi de sinteza albitorilor optici diaminostilbenilen-bistriazinici şi a coloranţilor reactivi triazinici cât şi a unor erbicide, insecticide, fibre sintetice.

Reacţia de acilare a 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei cu clorura de cianuril a fost semnalată în literatura de specialitate ca posibilitate dar fără a se realiza şi studia concret astfel de sinteze [1].

Compuşi de tipul s-triazin-Δ^2-pirazolinelor se pot sintetiza şi prin alte metode [2-4], cea mai utilizată fiind varianta condensării monoclor-s-triazinelor disubstituite cu hidrat de hidrazină urmând apoi prin condensare obţinerea ciclului Δ^2-pirazolinic [5].

Instabilitatea chimică a 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei constituie, desigur, un handicap pe care prezentul studiu îşi propune să-l depăşească în scopul sintetizării unei noi clase a albitorilor optici pirazolinici [6], cât şi a unor precursori ai acesteia.

În acest sens prezentul studiu ia în discuţie doar metodele de sinteză prin acilare cu clorura de cianuril sau derivaţi mono- sau disubstituiţi ai acesteia,

Partea experimentală

Sinteza 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei

0,927M hidrat de hidrazină cu concentraţie de 90% reacţionează cu 0,45 M benzilidenacetofenonă în mediu de alcool etilic timp de 30 min. Reacţia este exotermă având loc rapid decolorarea soluţiei. După distilarea alcoolului etilic şi a hidratului de hidrazină nereacţionat produsul brut se purifică prin recristalizare din alcool etilic obţinându-se cristale aciculare alb-gălbui cu p.t.=86-88°C şi randament de 73,4%.

În reacţiile de acilare se recomandă utilizarea 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei proaspăt preparate pentru evitarea degradării oxidative rapide a acestei substanţe.

Chim. IOAN PREJMEREANU, S.C. GELCAP S.R.L. Bucureşti, dr. chim. ION SEBE şi
prof. dr. ing. LUCIAN FLORU, Universitatea Politehnica Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială

Sinteza 1-(4,6-diclor-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei

0,3 M clorură de cianuril fin dispersată prin procedeul acetonă-gheață reacționează cu 0,3 M 3,5-difenil-Δ^2-pirazolină la 5°C timp de 30 min. Se aduce pH-ul la 6,5-6,7 cu soluție apoasă de carbonat de sodiu. Se filtrează, iar produsul brut se recristalizează din dioxan obținându-se cristale albe cu p.t.264-265°C și randament de 89%.

Sinteza 1-(4-amino-6-clor-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei

0,003 M 2-amino-4,6-diclor-1,3,5-triazină [7] reacționează cu 0,003 M 3,5-difenil-Δ^2-pirazolină în dioxan la 50°C timp de 120 min. După primele 60 min se neutralizează la pH=6,5 cu soluție apoasă de carbonat de sodiu. Se filtrează suspensia apoasă acidă, iar produsul brut se recristalizează din dioxan obținându-se cristale albe cu p.t.=223-224°C cu randament de 39,9%.

În mod similar s-au sintetizat și 1-(4-fenilamino-6-clor-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-Δ^2-pirazolina și 1-[4-clor-6-(4`-sulfofenilamino)-1,3,5-triazin-2-il]-3,5-difenil-Δ^2-pirazolina.

Sinteza 1-[4-etilamino-6-(4'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazin-2-il]-3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei.

Se acilează 0,001 M 3,5-difenil-Δ^2-pirazolină cu 0,001M sare de sodiu a 2-clor-4-etilamino-6-(4'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazinei în dioxan la reflux și pH=7,5-8 timp de 2 h. Produsul brut obținut prin filtrarea suspensiei apoase acide se recristalizează din DMF rezultând cristale alb-gălbui cu p.t.=190-191°C și randament de 10,3%.

În mod similar s-a obținut și 1-[4-dietilamino-6-(4'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazin-2-il]-3,5-difenil-Δ^2-pirazolina.

Sinteza sării de sodiu a 2-clor-4-etilamino-6-(4'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazinei

0,1 M clorură de cianuril fin dispersată prin procedeul acetonă-gheață reacționează cu 0,2 M etilamină la 3-5°C timp de 90 min. Suspensia albă filtrată reacționează cu 0,1 M sare de sodiu a acidului sulfanilic la 45°C și pH=7 realizat prin neutralizare cu soluție apoasă de carbonat de sodiu. Se precipită cu 18% clorură de sodiu și se filtrează produsul brut care, recristalizat din amestec alcool etilic-dioxan 1:1, conduce la cristale albe cu randament de 73,1%.

În mod similar s-a obținut și sarea de sodiu a 2-clor-4-dietilamino-6-(4'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazinei.

Sinteza 1-[4-metoxi-6-(4'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazin-2-il]-3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei.

0,001 M sare de sodiu a 2-clor-4-metoxi-6-(4'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazinei reacționează cu 0,001-M 3,5-difenil-Δ^2-pirazolină în dioxan la reflux 2 h la pH=7,5-8. Soluția galbenă se precipită prin diluare cu apă și acidulare la pH acid la Congo. Produsul brut se recristalizează din alcool etilic rezultând cristale albe cu p.t.=147-148°C și randament de 15,9%.

În mod similar s-au sintetizat și celelalte amino-alcoxi-s-triazin-Δ^2-pirazoline.

Sinteza sării de sodiu a 2-clor-4-etoxi-6-(4'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazinei.

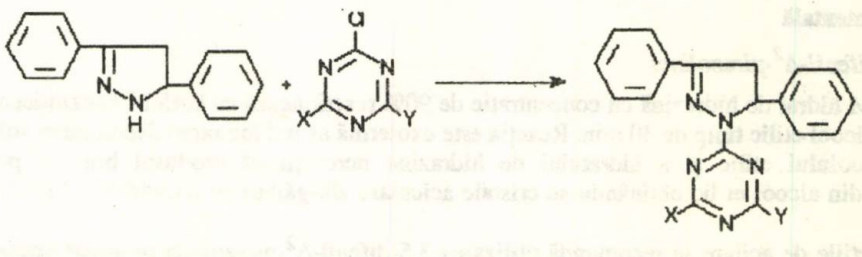
0,01 M 2,4-diclor-6-(4'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazină [8] reacționează cu 0,01 M etoxid de sodiu în alcool etilic: dioxan 1:1 la 35°C timp de 1 h. Se filtrează produsul brut și se spală cu dioxan, după care se poate lucra cu produsul brut fără purificare (randament în produs brut de 98,7%).

În mod similar s-au preparat și celelalte alcoxi-s-triazine necesare sintezelor.

Spectrele în IR au fost realizate în pastilă de KBr cu 1% substanță de analizat pe un spectrometru Specord 75-Carl Zeiss Jena. Analizele elementare s-au efectuat cu un aparat Carl Erba Elementar Analyser, model 1106.

Rezultate și discuții

În principiu reacția de acilare implică doi reactanți, reactantul nucleofil, respectiv în acest caz 3,5-difenil-Δ^2-pirazolina și un agent de acilare, care poate fi un derivat clorurat al s-triazinei de tip II.



(1)

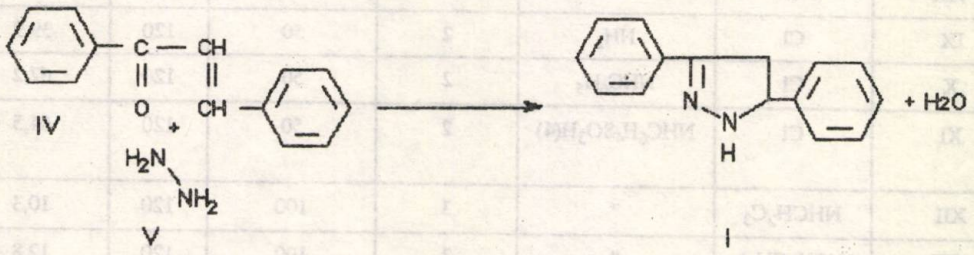
I II III

X,Y = Cl, NR_1R_2, OR . R, R_1 și R_2 = H, alchil, aril.

Reacţia de acilare 1 a fost studiată în funcţie de mai mulţi factori de influenţă printre care natura reactantului nucleofil, structura de acilare II, prezenţa catalizatorului, temperatura, solventul de reacţie etc.

Natura reactantului nucleofil

3,5-Difenil-Δ^2-pirazolina sintetizată prin metoda bazată pe principiul de construcţie 1,2+3,4,5 a ciclului Δ^2-pirazolinic, respectiv prin reacţia de condensare a hidrazinei cu benzilidenacetofenona IV, are un slab caracter bazic [9].



(2)

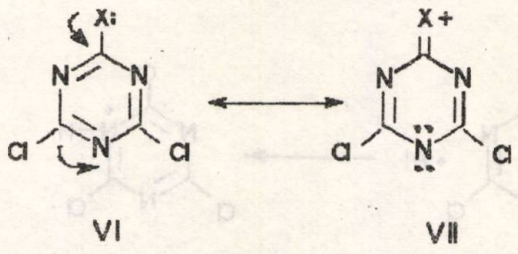
Diminuarea caracterului bazic faţă de alte amine secundare se datorează conjugării electronilor π ai dublei legături C=N a ciclului Δ^2-pirazolinic cu electronii neparticipanţi ai atomului de azot din poziţia 1 a ciclului, conjugare extinsă prin prezenţa nucleului fenilic grefat în poziţia 3 a ciclului Δ^2-pirazolinic. Datorită conjugării de tip n-π scade posibilitatea fixării unui nou proton la atomul de azot din poziţia 1 a ciclului Δ^2-pirazolinic, ceea ce determină scăderea bazicităţii 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei I.

Din studiile lui R.H.Wiley şi S.R.Sandler [10,11] se cunoaşte faptul că nucleul fenilic din poziţia 5 a ciclului Δ^2-pirazolinic nu este implicat în conjugare, acesta practic neinfluenţând bazicitatea aminei I sau absorbţia în UV şi având doar o contribuţie minoră în emisia de fluorescenţă.

Nucleofilicitatea scăzută a 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei sugerează utilizarea acesteia în prima etapă de condensare a clorurii de cianuril cunoscându-se faptul că substituirea primului atom de clor al clorurii de cianuril are loc cel mai uşor. În acest caz în care 3,5-difenil-Δ^2-pirazolină participă la condensarea 1 a clorurii de cianuril, randamentul reacţiei de acilare s-a obţinut la valoarea maximă de 89%. Randamentele de acilare în cazul în care 3,5-difenil-Δ^2-pirazolină participă la condensarea a doua au fost - aşa cum reiese din tabelul 1 - mai scăzute, fiind situate între 39,9 şi 67,2%, iar la condensarea a treia şi mai scăzute, fiind cuprinse între 10,3 şi 17,3%.

Structura agentului de acilare

Agentul de acilare II poate fi de tipul clorurii de cianuril (X=Y=Cl), a derivaţilor diclor-s-triazinici (X=Cl) sau monoclor-s-triazinici.Reactivitatea agentului de acilare creşte odată cu creşterea valorii sarcinii pozitive, respectiv a caracterului electrofil al atomului de carbon, care reacţionează cu atomul de azot al aminei agentului nucleofil.Datorită efectelor legăturilor C-Cl din clorura de cianuril, substituţia primului atom de clor are loc deosebit de uşor chiar în cazul unui agent nucleofil slab, de tipul 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei. Substituţia primului atom de clor din clorura de cianuril cu grupe donoare de electroni schimbă mult reactivitatea celorlalţi atomi de clor legaţi de sistemul s-triazinic ţinând cont şi de mezomeria 3.



(3)

În funcţie de structura agentului de acilare, 3,5-difenil-Δ^2-pirazolina se acilează în etapa 1, 2 sau 3 de condensare.Rezultatele experimentale prezentate în tabelul 1 confirmă presupunerile teoretice în sensul diminuării randamentelor de acilare odată cu scăderea reactivităţii agentului de acilare.

Tabelul 1

RANDAMENTELE REACȚIEI DE ACILARE A 3,5-DIFENIL-Δ^2-PIRAZOLINEI ÎN FUNCȚIE DE STRUCTURA AGENTULUI DE ACILARE

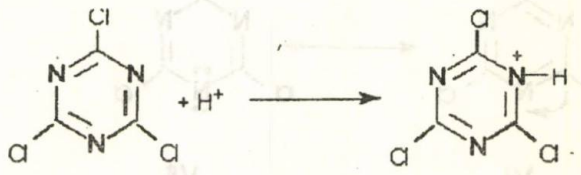
s-triazin-Δ^2-pirazolina III			Etapa de condensare	Temperatura, ^0C	Timp, min	Randament, %
Nr. structură	X	Y				
VIII	Cl	Cl	1	5	120	89,0
IX	Cl	NH_2	2	50	120	39,9
X	Cl	NHC_6H_5	2	50	120	67,2
XI	Cl	$NHC_6H_4SO_3H(4)$	2	50	120	64,5
XII	$NHCH_2C_3$	"	3	100	120	10,3
XIII	$N(CH_2CH_2)_2$	"	3	100	120	12,8
XIV	OCH_3	"	3	100	120	15,9
XV	OC_2H_5	"	3	100	120	13,2
XVI	OC_3H_7	"	3	100	120	14,7
XVII	OC_4H_9	"	3	100	120	17,3

Se observă în cazul 2-amino-4,6-diclor-1,3,5-triazinei, care a constituit agentul acilant la sinteza 1-(4-amino-6-clor-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei IX datorită efectului donor inductiv +I cumulat cu efectul electromer +E al grupei aminice,că scade reactivitatea agentului de acilare, randamentul reacției scăzând la 39,9% deși s-a lucrat la o temperatură de 50°C, când devine reactiv clorul în etapa a doua de condensare. În cazul 2,4-diclor-6-(4'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazinei efectul electronoatrăgător -E al grupei sulfonice din poziția para determină stabilizarea electronilor neparticipanți ai atomului de azot contribuind astfel la creșterea nucleofilicității nucleului s-triazinic în cazul $Y=NHC_6H_4SO_3H(4)$ față de $Y=NHC_6H_5$.

În cazul agenților de acilare în care X=OR datorită efectelor slab atrăgător inductive -I, dar puternic electromere +E ale acestor grupe cumulate cu efectul grupei $Y=NHC_6H_4SO_3H(4)$, reactivitatea acestora scade mult nucleofilicitatea redusă a 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei nepermițând obținerea unor randamente semnificative în cadrul utilizării acesteia în condensarea a treia. Reactivitatea celui de al treilea atom de clor în cazul alcoxiderivaților este mai redusă decât în cazul aminoderivaților, ceea ce concordă cu datele din literatură [12].

Prezența catalizatorului

Se cunoaște faptul că reacția de substituție a atomilor de clor poate fi catalizată de prezența acizilor [13], ionul de triazoniu XIX fiind deosebit de electrofil, aceasta dacă reactantul nucleofil nu împiedică protonarea ciclului triazinic [14].



(4)

XVIII XIX

3,5-difenil-Δ^2-pirazolina fiind un reactant cu bazicitate redusă prezența acidului clorhidric rezultat din reacție poate cataliza într-o primă etapă reacția cu clorura de cianuril. Cu toate acestea, pentru deplasarea echilibrului reacției, cât și pentru prevenirea reacțiilor secundare concurente de hidroliză sau în unele cazuri de alcooliză [15], se preferă neutralizarea acidului clorhidric rezultat din reacția 1. S-a utilizat în acest scop carbonat de sodiu sub formă de soluție apoasă, putându-se în acest fel determina cantitatea de acid clorhidric rezultat și deci gradul relativ de acilare, rezultatele experimentale fiind prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

GRADUL DE ACILARE A 3,5-DIFENIL-Δ^2-PIRAZOLINEI ÎN FUNCȚIE DE TIMPUL DE REACȚIE

s-triazin-Δ^2-pirazolina III			Grad de acilare, %					
Nr. structură	X	Y	15 min	30 min	45 min	60 min	90 min	120 min
VIII	Cl	Cl	20,8	50,0	62,1	70,0	83,3	100,0
XI	Cl	$NHC_6H_4SO_3H(4)$	17,0	45,2	56,3	61,0	68,1	77,3
XII	$NHCH_2CH_3$	$NHC_6H_4SO_3H(4)$	6,2	14,7	17,2	20,7	24,3	25,6
XIV	OCH_3	$NHC_6H_4SO_3H(4)$	7,2	21,3	28,4	34,2	38,1	43,6

Se observă că în cazul utilizării clorurii de cianuril după 30 de minute jumătate din cantitatea de 3,5-difenil-Δ^2-pirazolină a fost acilată după care viteza reacției de acilare scade, practic fiind necesară neutralizarea acidului clorhidric rezultat pentru a deplasa reacția în sensul formării 1-(4,6-diclor-1,3,5-triazin-2-il)-3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei VIII. În cazul acilării 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei în treapta a doua de condensare cu sarea de sodiu a acidului 2,4-diclor-6-(4'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazinic viteza reacției de acilare scade semnificativ tot după circa 30-40 de min, după care se impune neutralizarea acidului clorhidric rezultat. Utilizarea 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei la condensarea a treia, respectiv în cazul structurilor XII și XIV, impune neutralizarea acidului clorhidric concomitent cu formarea acestuia, deoarece în cazul acestei variante viteza reacției concurente de protonare a agentului nucleofil este mai mare decât cea a derivaților monoclor-triazinici II.

Influența solventului

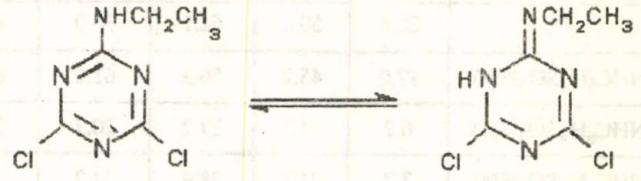
Reacțiile de acilare 1 au fost realizate în diverși solvenți și amestecuri ale acestora în funcție de solubilitatea reactanților și a produselor acilate, cât și a temperaturii necesare asigurării unei viteze de reacție corespunzătoare. Rezultatele prezentate în tabelul 3 arată că pentru acilarea 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei cu clorura de cianuril randamentul maxim a fost obținut în cazul utilizării ca mediu de reacție a unui amestec acetonă:apă (raport 1:2), deși practic în acest caz reacția are loc în mediu heterogen.

Tabelul 3

RANDAMENTELE REACȚIEI DE ACILARE A 3,5-DIFENIL-Δ^2-PIRAZOLINEI ÎN FUNCȚIE DE MEDIUL DE REACȚIE

s-triazin-Δ^2-pirazolina III			Etapa de condensare	Mediu de reacție	Temperatura, ^0C	Randament, %
Nr. structură	X	Y				
VIII	Cl	Cl	1	Acetonă	0	86,2
VIII	Cl	Cl	1	Nitrobenzen	0	82,3
VIII	Cl	Cl	1	Triclorbenzen	0	83,4
VIII	Cl	Cl	1	Acetonă: apă (1:2)	5	89,0
XI	Cl	$NHC_6H_4SO_3H(4)$	2	Dioxan	50	64,5
XI	Cl	$NHC_6H_4SO_3H(4)$	2	Nitrobenzen	50	62,4
XI	Cl	$NHC_6H_4SO_3H(4)$	2	Triclorbenzen	50	58,7
XI	Cl	$NHC_6H_4SO_3H(4)$	2	Dioxan: apă (1%)	50	56,3
XIV	OCH_3	$NHC_6H_4SO_3H(4)$	3	Dioxan	100	15,9
XIV	OCH_3	$NHC_6H_4SO_3H(4)$	3	Nitrobenzen	100	12,7
XIV	OCH_3	$NHC_6H_4SO_3H(4)$	3	Triclorbenzen	100	11,2

Explicaţia acestui fenomen constă în micşorarea vitezei de reacţie şi evitarea reacţiilor secundare de hidroliză a atomului de clor prin neutralizarea acidului clorhidric rezultat cu soluţie apoasă de carbonat de sodiu. Se cunoaşte faptul că derivaţii de tip XX, care conţin hidrogen legat de atomul de azot al grupei aminice, funcţionează ca donori de hidrogen, putându-se forma derivaţi tautomeri de tipul XXI. Molecula de apă se poate lega prin legături de hidrogen favorizând atacul asupra legăturii C-Cl vecine [7].



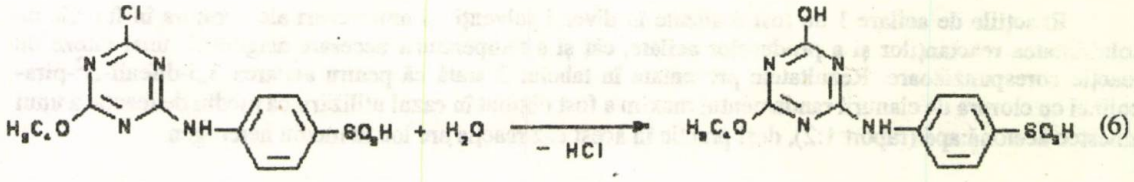
(5)

XX XXI

În cazul derivaţilor pirazolinici formarea formei tautomere XXI este imposibilă, ceea ce determină creşterea stabilităţii faţă de apă, respectiv scăderea vitezei de reacţie de hidroliză, ceea ce permite efectuarea reacţiei de acilare în prezenţa apei.

În cazul în care agentul de acilare conţine hidrogen legat de atomul de azot ca în cazul derivaţilor de tipul 2-amino-4,6-diclor-1,3,5-triazinei,2,4-diclor-6-fenilamino-1,3,5-triazinei sau 2,4-diclor-6-(4'-sulfofenilamino)-1,3,5-triazinei reacţia de hidroliză este posibilă, viteza acestei reacţii crescând odată cu creşterea temperaturii de reacţie mult mai mult decât viteza reacţiei de acilare propriu-zise.

Din acest motiv, randamentele de reacţie în cazul acilării 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei în treapta a doua şi îndeosebi a treia de condensare sunt diminuate apărând produse secundare de tipul XXIII:



(6)

XXII XXIII

Hidroderivatul XXIII a fost pus în evidenţă prin cromatografiere în strat subţire. Aceşti compuşi având o solubilitate ridicată în apă se îndepărtează relativ uşor conform procedeului general de purificare aplicat în sintezele din acest studiu.

Pentru treapta a doua şi a treia de condensare randamente superioare au fost obţinute prin utilizarea ca mediu de reacţie a dioxanului.

Analiza produselor acilate

Produsele acilate III obţinute conform reacţiei (1), separate şi purificate prin recristalizare au fost analizate şi caracterizate. Principalele caracteristici fizice ale produselor acilate III şi rezultatele analizei elementare a unora dintre acestea sunt prezentate în tabelul 4.

Produsele acilate care au în moleculă cel puţin un atom de clor reactiv au fost analizate şi prin condensarea acestora cu p-toluidină în condiţiile în care este cunoscută metoda de determinare a concentraţiei clorurii de cianuril [16]. Prin determinarea excesului de p-toluidină prin metoda diazotării s-a determinat exact cantitatea consumată de o cantitate de asemenea exact cunoscută de produs acilat. În acest fel se poate calcula masa moleculară a acestor derivaţi acilaţi, rezultatele fiind prezentate în tabelul 5

s-Triazin-Δ^2-pirazolinele VIII, X şi XII au fost caracterizate prin spectroscopie în IR, datele prezentate în tabelul 6 analizându-se comparativ, atât cu cele obţinute de la compuşi similari, cât şi cu cele din literatură [10,17,18].

Frecvenţa vibraţiei de valenţă a legăturii C-Cl din clorura de cianuril scade de la 787 cm^{-1} la 769 - 777 cm^{-1} aceasta atribuindu-se extinderii moleculei cu influenţă in creşterea masei reduse [19]. Vibraţiile de deformare in afara planului γ_{CH} la frecvenţe atribuite benzenului monosubstituit cu două valori ale absorbţiei pentru fiecare structură s-au atribuit diferenţelor între cele două nuclee fenilice din molecula 3,5-difenil -Δ^2-pirazolimei şi a derivaţilor acesteia. Vibraţia de forfecare δ_{CH2} nu s-a putut evidenţia datorită suprapunerii in zonă a absorbţiei vibraţiei de valenţă γ_{CC} din nucleele aromatice.

Tabelul 4

PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI ANALIZA ELEMENTARĂ A S-TRIAZIN-Δ^2-PIRAZOLINELOR III

s-triazin-Δ^2-pirazolina III			Solvent de recrist.	p.t., ^0C	Analiza elementară, %					
					Calculat			Găsit		
Nr. strctură	X	Y			C	H	N	C	H	N
VIII	Cl	Cl	Dioxan	264-5	58,38	3,51	18,92	58,22	3,42	18,92
IX	Cl	NH_2	Dioxan	223-4	61,63	4,28	23,97	61,55	4,13	23,78
X	Cl	NHC_6H_5	Dioxan	249-250	67-53	4,45	19,70	67,41	4,37	19,81
XI	Cl	$NHC_6H_4SO_3H(4)$	Dioxan	234-5	56,86	3,75	16,58	56,72	3,67	16,37
XII	$NHCH_2C_3$	"	DMF	190-1	60,58	4,85	19,03	-	-	-
XIII	$N(CH_2CH_3)_2$	"	DMF	184-6	61,88	5,34	18,05	-	-	-
XIV	OCH_3	"	Alcool etilic	147-8	59,76	4,58	16,73	59,53	4,49	16,61
XV	OC_2H_5	"	Alcool etilic	131-2	60,47	4,84	16,28	-	-	-
XVI	OC_3H_7	"	Alcool etilic	167-9	61,13	5,09	15,85	-	-	-
XVII	OC_4H_9	"	Alcool etilic	220-2	61,76	5,15	15,44	61,53	5,27	15,35

Tabelul 5

MASA MOLECULARĂ A S-TRIAZIN-Δ^2-PIRAZOLINELOR III

s-triazin-Δ^2-pirazolina III			Masa moleculară		Abatere, %
Nr. structură	X	Y	Calculată	Determinată	
VIII	Cl	Cl	370	367,1	0,78
IX	Cl	NH_2	350,5	343,7	1,94
X	Cl	NHC_6H_5	426,5	424,4	0,49
XI	Cl	$NHC_6H_4SO_3H(4)$	506,5	504,4	0,42

Tabelul 6

ABSORBȚIA ÎN IR A S-TRIAZIN-Δ^2-PIRAZOLINELOR III

Tipul vibrației	Frecvența absorbției cm^{-1} pentru structura			
	I	VIII	X	XI
C - H (aril monosubst)	749	737	745	743
	759	747	756	751
C - H (aril disubt)	-	-	-	831
C- Cl	-	769	777	773
CH_2 - CH <	951	941	951	947
CH_2 - C ←	967	953	964	957
CH - N	1100	1100	1109	1109
Ar - N	-	1296	1307	1304
C - C	-1447	1435	1444	1440
	1483	1468	1479	1477
C = N	1672	1649	1655	1655

Concluzii

S-a determinat că etapa optimă de condensare a 3,5-difenil-Δ^2-pirazolinei cu clor-s-triazinele este etapa 1 de condensare, aceasta datorită bazicității și nucleofilicității reduse a 3,5-difenil-Δ^2- pirazolinei. S-a observat că randamentele de acilare se diminuează în funcție de reactivitatea atomilor de clor ai sistemului s-triazinic, reactivitate care depinde de structura celorlalți substituenți grefați anterior, respectiv de cumularea efectelor inductive cu cele electromere ale acestora.

S-a stabilit că este necesară neutralizarea acidului clorhidric format în cursul reacției de acilare, reacție catalizată de prezența acidului clorhidric, în vederea diminuării efectelor reacțiilor secundare de hidroliză sau alcooliză. Din același motiv a rezultat că reacția de condensare I cu 3,5-difenil-Δ^2-pirazolina este de preferat să se efectueze într-un mediu de reacție heterogen, respectiv utilizarea ca solvent a amestecului acetonă: apă, iar acilarea în treapta a doua sau a treia de condensare a dioxanului, ceea ce conduce la diminuarea vitezei de reacție respectiv la diminuarea posibilității formării produselor secundare.

Bibliografie

1. WAGNER A., SCHELLAMMER. C.W. şi PETERSEN, S., Angew. Chem., **78**,nr. 16, 1966, p.769
2. GEIGY, Brevet Franta, nr. 1343927, 1963
3. CIBA, Brevet Anglia, nr. 942961, 1963
4. AYYANGAR, N.R., LAHOTI, R.J., LUGADE, A.G. şi ROTIV, S., J. Soc. Dyers Colour., **102**, 1986, p. 176
5. PREJMEREANU, I., "Compuşi pirazolinici fluorescenţi ", Referat doctorat, Universitatea "Politehnică" Bucureşti, 20.10,1992
6. PREJMEREANU, I., "Fizico-chimia proceselor de albire optică", Referat doctorat, Universitatea "Politehnică" Bucureşti, 1.05, 1992
7. THURSTON, J.T., DUDLEY, J.R., KAISER, D.W., HECHENBLEIKNER, I, SCHAEFER, F.C. şi HOLM HANSEN, D., J.Amer.Chem. Soc., **73**, 1951, p. 298
8. PREJMEREANU, I., CULIC, C. V., BONDRIC, C., IVAN, F., BALAUR, C. şi SOVAR, A, Brevet RO, nr. 75467, 1979
9. KIJNER, W., J. Soc. Ruse Chim. Fiz., **47**, 1915, p. 1102
10. WILEY, R.H., JARHOE, C.H.HAYES, F. N.., HANSBURY, E., NIELSEN, J.T, CALLAHAN, P. şi SELLARS, M.C., J. Org. Chem., **23**, 1958, p. 732
11. SANDLER, S. R. şi TSOU, K. C., J. Chem. Phys., **39**, 1963, p. 1062
12. DUDLEY, J. R., THURSTON, J.T., SCHAEFER, F. C., HOLM-HASEN, D., HULL, C. J. şi ADAMS, P., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 2986
13. BANKS, C. K., J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1941, p. 1127 şi 1771; **68**, 1946, p. 944
14 ZOLLINGER, H., Angrew. Chem., **73**, 1961, p . 132
15. DUDLEY, J. P., THURSTON, J. T., SCHAEFER, C. F. şi HOLM-HASEN, D., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 2989
16. x x x S.T.R. nr. 52, 1986
17. AVRAM, M. şi MATEESCU, G., Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimia organică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966
18. PREJMEREANU, I. şi CÎMPEANU, I., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 10,1985, p. 894
19. POGANY, I. şi BACIU, M., Metode fizice în chimia organică, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1972

IOAN CĂLINESCU
RADU AVRAM
HORIA IOVU

Obținerea 1-naftolului din tetralonă

II. Oxidarea catalitică a tetralinei la 1-tetralonă. Determinarea constantelor cinetice.

C.Z.: 688. 746. 2

The experimental results obtained at tetraline oxidation in N-methyl-pyrrolidone, using Co, Cr, Mn acetyl acetonated catalysts, were processed in order to establish the reaction orders and rate constants, considering the following reactions system:

$$\text{tetraline} \xrightarrow{k_1} \text{tetrallylhydroperoxide} \begin{cases} \xrightarrow{k_2} \text{tetralone} \\ \xrightarrow{k_3} \text{tetralol} \end{cases}$$

The rate constants were determined by a square root minimizing method, using Hooke-Jeeves algorithm.
The analysis of the kinetic constants thus obtained allows a comparison of the catalytic systems properties.

Pentru oxidarea tetralinei catalizată de sărurile metalelor cu valență variabilă s-au propus diverse mecanisme de reacție [1-4]. În toate mecanismele studiate se admite existența speciilor radicalice alchil, hidroperoxi, alcoxi derivate din radicalul 1-tetralil și a speciilor moleculare hidroperoxid de tetralil, 1-tetralonă, 1-tetralol.

Modul de acțiune al catalizatorului este funcție de natura acestuia(săruri organice, metalcomplecși) și de tipul solventului(acizi, neutri, cu proprietăți de liganzi).

Următorul mecanism de reacție [2] descrie obținerea principalilor compuși puși în evidență la oxidarea tetralinei în prezența metalcomplecșilor.

pentru obținerea hidroperoxidului:

$$ROO\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot \quad (1)$$

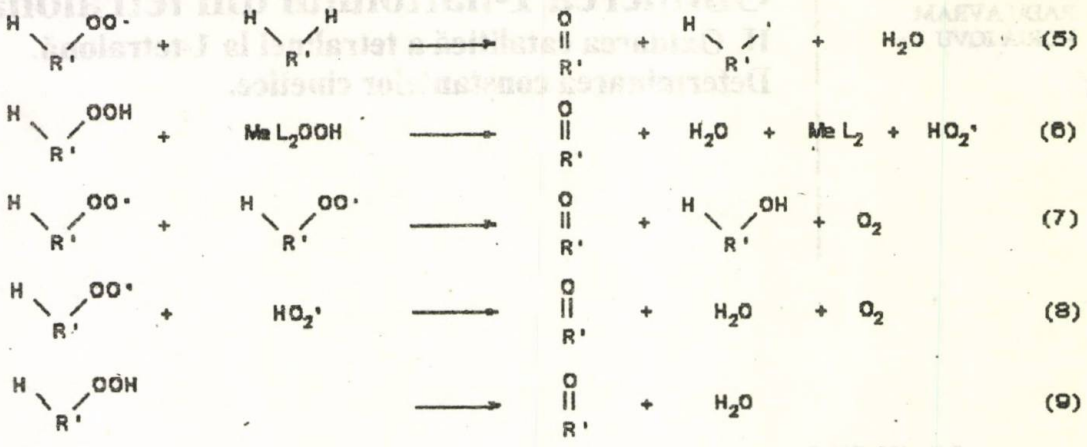
$$ROO\cdot + Me\,L_2 \longrightarrow Me\,L_2{}' + ROOH \quad (2)$$

$$ROO\cdot + HO_2{}' \longrightarrow ROOH + O_2 \quad (3)$$

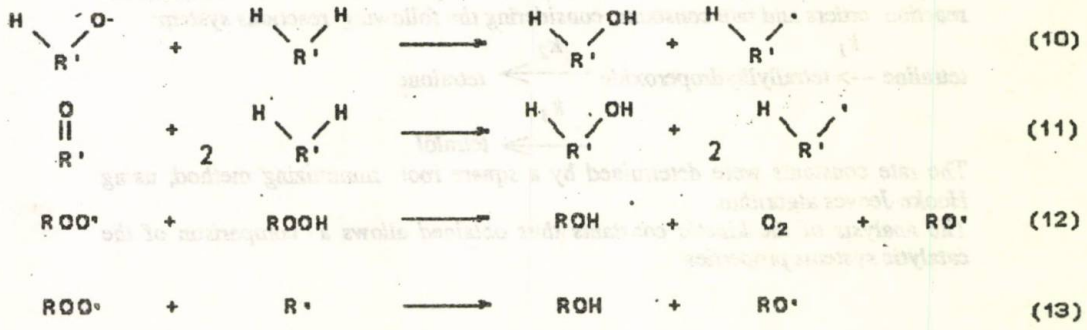
$$ROO\cdot + Me\,L_2OOH \longrightarrow ROOH + O_2 + Me\,L_2 \quad (4)$$

Ing. IOAN CĂLINESCU, prof. dr. ing. RADU AVRAM, ing. HORIA IOVU, Universitatea Politehnica-București. Facultatea de Chimie

pentru obținerea tetralonei:

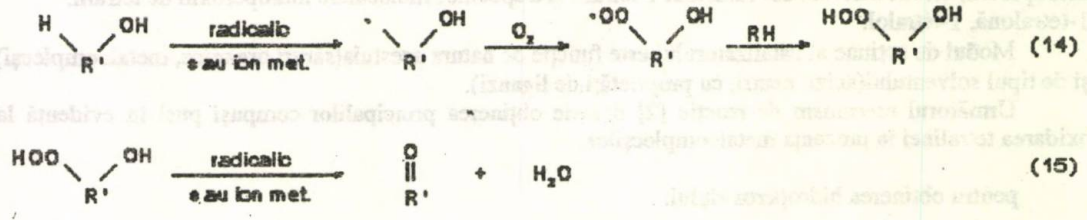


pentru obținerea tetralolului:

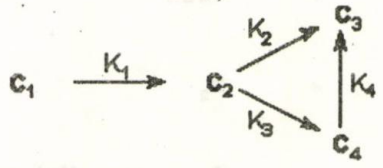


unde: R = radical 1-tetralil ; R' = radical 1-tetralen ;
Me = metalul tranziţional ; L = ligand

Există şi posibilitatea transformării tetralolului în tetralonă(pusă în evidenţă în cazul utilizării solvenţilor acizi [3]):



Pe baza acestor date de literatură se poate propune un model cinetic, care cuprinde doar speciile moleculare:



(16)

unde s-a notat:
C_1 = tetralină ; C_2 = hidroperoxid de tetralil
C_3 = tetralonă ; C_4 = tetralol

Partea experimentală

În concordanță cu schema (16) a fost obținut un sistem de ecuații diferențiale, care descriu evoluția concentrațiilor în timp:

$$\frac{d[C_1]}{dt} = -k_1 * [C_1]^{b_1} \qquad (17)$$

$$\frac{d[C_2]}{dt} = k_1 * [C_1]^{b_1} - [C_2]^{b_2} * (k_2 + k_3)$$

$$\frac{d[C_3]}{dt} = k_2 * [C_2]^{b_2} + k_4 * [C_4]^{b_4}$$

$$\frac{d[C_4]}{dt} = k_3 * [C_2]^{b_2} - k_4 * [C_4]^{b_4}$$

Descrierea detailată a reactivilor utilizați, instalației experimentale, modalității de analiză a produșilor și datele experimentale sunt prezentate în lucrarea [5]. Condițiile specifice de oxidare catalitică a tetralinei, în NMP, la 75^{0}C, sunt prezentate în tabelul 2.În prezenta lucrare se propune o modalitate de evaluare a constantelor cinetice $k=(k_i)_{i=1,4}$. Această problemă s-a rezolvat în câteva etape:

-în prima etapă, folosind datele experimentale referitoare la oxidarea tetralinei în N metil pirolidonă cu acetilacetonați de Co, Cr, Mn drept catalizatori [5], s-au determinat vitezele de consum a tetralinei (W_0) la diferite concentrații inițiale (pe grupe de experimentări) sau vitezele de consum a tetralinei (W) în timp (pentru fiecare experiment în parte) [6]. Din reprezentarea grafică a lgW_0funcție de lgC_0 (respectiv lgW funcție de lgC) s-a evaluat ordinul de reacție [7]. În figura 1 sunt reprezentate ambele variante pentru oxidarea tetralinei în prezența acetil acetonaților Cr:Co. S-a obținut astfel valoarea ordinului de reacție funcție de concentrația tetralinei: $b_1=2$.

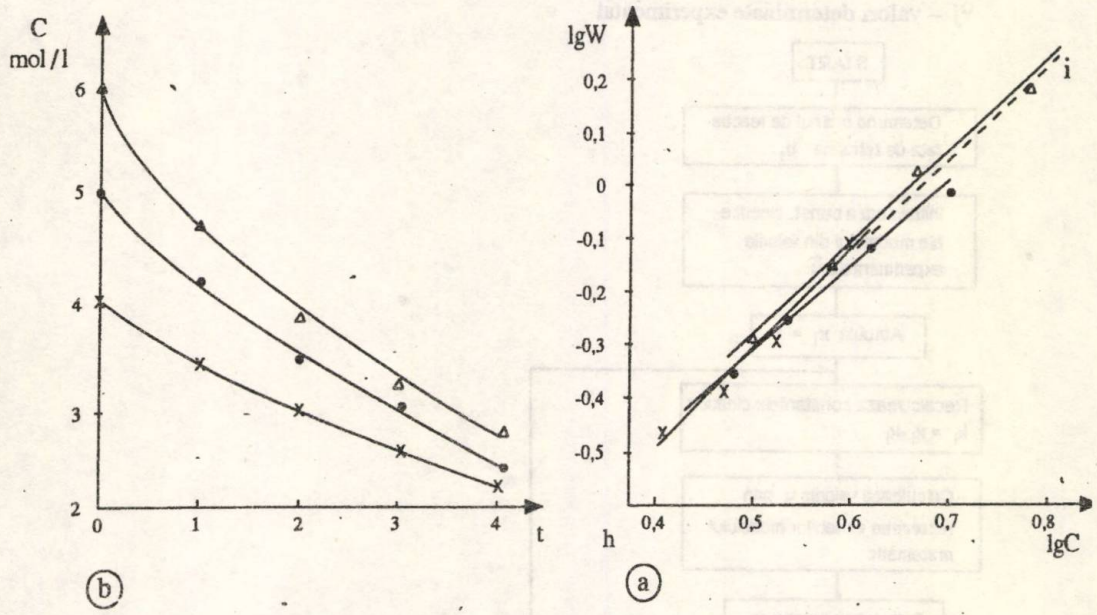


Fig. 1 Determinarea ordinului de reacție față de tetralină, la oxidarea acesteia în prezența $Cr(acac)_3$:$Cr(acac)_2$ (exp.10-12): *a* - evoluția concentrației tetralinei în timp ; *b* - reprezentarea lgW (lgW_0) în funcție de lgC (lg C_0); *x* - exp. 10 ; o - exp. 11 ; Δ - exp. 12 ; *i* - viteze inițiale

Această valoare este concordantă cu dependența vitezei de oxidare când hidroperoxidul a atins concentrația staționară [8]:

$$W = \frac{k_2^2 * [RH]^2}{k_6} \tag{18}$$

unde k_2 este constanta de viteză a reacției de propagare:

$RO_2^{\cdot} + RH \text{ ---> } ROOH + R^{\cdot}$

k_6 este constanta de viteză a reacției de întrerupere:

$RO_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \text{ ---> prod. moleculari}$

-în etapa a doua s-au evaluat parametrii cinetici folosind viteza de schimbare a concentrațiilor reactanților în fiecare punct experimental;

-în etapa următoare, utilizând aproximațiile inițiale calculate anterior, s-a rezolvat problema inversă de găsire a constantelor cinetice.

Pentru integrarea sistemului de ecuații diferențiale s-a folosit metoda Runge-Kutta [9], iar pentru rezolvarea problemei inverse s-a utilizat metoda celor mai mici pătrate conform căreia se aleg acele valori ale parametrilor, care minimizează funcția obiectiv [7]:

$$F(k) = \sum_{j=1}^{s} \sum_{l=1}^{p} \left(v_j(\vec{k},1) - \hat{v}_j(1) \right)^2 \tag{19}$$

unde s este numărul de specii chimice;

p – numărul de puncte de măsură;

$\hat{k}$ – vectorul constant de viteză:

vj – valori determinate prin rezolvarea modelului matematic:

$\hat{v}j$ – valori determinate experimental

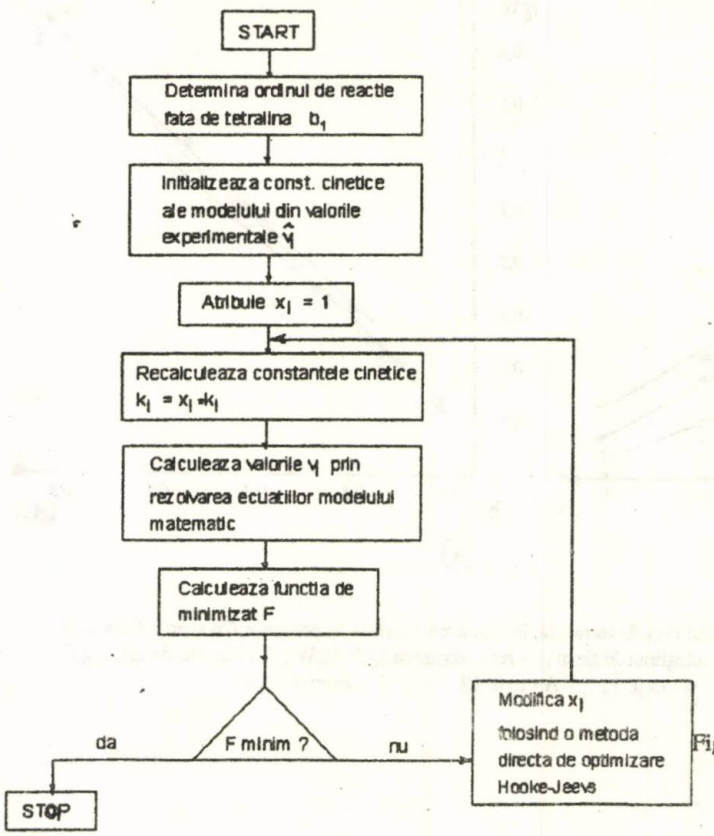


Fig. 2 Schema logică generală a procedurii de determinare a constantelor cinetice

Tabelul 1

VALORILE DETERMINATE ALE CONSTANTELOR DE VITEZĂ $k_1 ... k_3$ PENTRU DIVERSE ORDINE DE REACȚIE PROPUSE (exp 7-12).

Ordine de reacție		$b_1 = 2; b_2 = 1$			$b_1 = 2; b_2 = 2$			
exp nr.	F	k_1	k_2	k_3	F	k_1	k_2	k_3
7.	0.0647	0.0575	0.735	0.101	0.075	0.058	2.603	0.390
8.	0.0763	0.0563	1.043	0.114	0.070	0.056	3.210	0.373
9.	0.2220	0.0538	1.343	0.149	0.140	0.054	3.465	0.380
media	0.121	0.056	1.040	0.121	0.095	0.056	3.093	0.381
dispersia		2.43×10^{-6}	6.15×10^{-2}	4.04×10^{-4}	2.43×10^{-6}		0.131	5.1×10^{-5}
10.	0.099	0.0450	1.050	0.094	0.101	0.045	3.533	0.340
11.	0.156	0.0438	1.723	0.123	0.112	0.044	5.988	0.410
12.	0.137	0.0460	3.150	0.217	0.028	0.047	6.360	0.380
media	0.131	0.045	1.975	0.144	0.080	0.045	5.293	0.377
dispersia		8.47×10^{-7}	0.766	2.77×10^{-3}		1.55×10^{-6}	1.570	8.22×10^{-4}

Minimizarea funcției $F(\vec{k})$ s-a efectuat prin metoda Hooke-Jeevs [10-12].Schema logică a acestui algoritm este prezentată în figura 2.

Parametrii de optimizat au fost $k_1..k_4$ urmând ca pentru $b_1..b_4$ să se lucreze cu valori fixe. Această modalitate de lucru are avantajul scurtării semnificative a timpului de calcul(trei parametri suplimentari măresc timpul de calcul de 2^3=8 ori) și în plus permite folosirea doar a valorilor cu semnificație teoretică.

Pentru găsirea valorilor corecte ale ordinelor de reacție b_2, b_4 s-a procedat astfel:

-pentru b_2 s-au propus valorile b_1=1 și b_2=2 determinându-se prin algoritmul de optimizare constantele cinetice. Varianta optimă (b_1=2, b_2=2) se determină comparându-se dispersia constantelor determinate [8] și valorile funcțiilor F (tabelul 1).

-pentru b_4 nu a mai apărut necesară determinarea deoarece, din rulările efectuate, k_4 rezultă cu valori foarte mici deci poate să nu fie luat în considerare.

Valorile finale ale constantelor de viteză calculate sunt prezentate în tabelul 2. Pasul de integrare a fost de 0,5 ore, punctele de măsură fiind din oră în oră; din încercările făcute a reieșit că un pas mai mic de integrare nu îmbunătățește semnificativ precizia rezultatelor, dar mărește mult timpul de calcul.

Interpretarea rezultatelor

În figura 3 sunt prezentate rezultatele experimentale (puncte) și concentrațiile calculate(linii continue) prin rezolvarea sistemului de ecuații diferențiale (1) cu valorile corespunzător determinate ale constantelor de viteză și ale ordinelor de reacție(prezentate în tabelul 2), pentru câteva din experimentările efectuate. Se observă concordanța bună dintre valorile experimentale și cele calculate.

Analizând valorile obținute pentru constantele de viteză (tabelul 2) se observă că acestea sunt puternic dependente de sistemul catalitic utilizat și într-o oarecare măsură de concentrația inițială a tetralinei.

Pentru catalizatorii individuali folosiți (exp. 1-5) este remarcabilă ușurința cu care Co catalizează oxidarea tetralinei (cea mai mare valoare k_1) și viteza cu care Cr catalizează descompunerea hidroperoxidului de tetralil (cea mai mare valoare k_2+k_3).

Analizând valorile rapoartelor k_2/k_3 se constată capacitatea diferită a catalizatorilor studiați de a descompune hidroperoxidul de tetralil. Acest raport crește în ordinea Mn < Co < Cr (exp. 1-3), ceea ce corespunde cu creșterea potențialelor lor de reducere [13-15]; crește odată cu concentrația catalizatorului de $Co(acac)_2$ (exp. 5,1,4) și crește și cu concentrația inițială a tetralinei (exp. 7-9 și exp. 10-12).

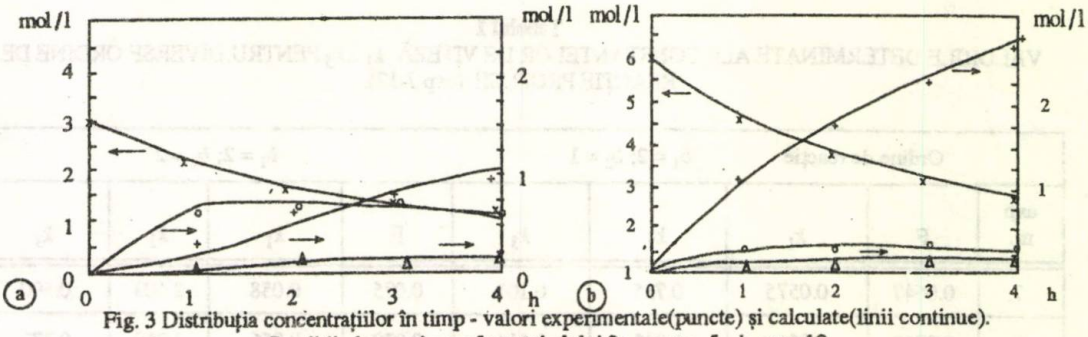


Fig. 3 Distribuția concentrațiilor în timp - valori experimentale(puncte) și calculate(linii continue).
Condiții de reacție conform tabelului 2: *a* - exp. 5; *b* -exp. 12
Valori experimentale: x - tetralină; o - hidroperoxid de tetralil; + - tetralonă; Δ - tetralonă.

Tabelul 2

VALORILE DETERMINATE ALE CONSTANTELOR DE VITEZĂ $k_1...k_3$ PENTRU DIVERSE ORDINE DE REACȚIE PROPUSE $b_1=2$, $b_2=2$.

nr. exp.	catalizator	cat] *1000	[tetralină]	F	k_1	k_2	k_3	(k_2-k_3)	k_2/k_3
		(mol/l)			[l/(mol*h)]				
1.	Co $(acac)_2$	5	3	0.042	0.246	2.91	0.305	3.22	9.54
2.	Cr $(acac)_3$	5	3	0.032	0.063	6.40	0.475	6.87	13.47
3.	Mn $(acac)_2$	5	3	0.064	0.070	0.42	0.048	0.47	8.75
4.	Co $(acac)_2$	10	3	0.048	0.277	3.82	0.364	4.18	10.49
5.	Co $(acac)_2$	1	3	0.138	0.126	0.70	0.115	0.82	6.09
6.	Co $(acac)_2$ Mn $(acac)_2$	1 0.1	3	0.070	0.112	0.62	0.084	0.70	7.38
7.	Co $(acac)_2$ Cr $(acac)_3$	1 0.1	3	0.075	0.058	2.60	0.390	2.993	6.67
8.	Co $(acac)_3$ Cr $(acac)_3$	1 0.1	4	0.070	0.056	3.21	0.373	3.583	8.60
9.	Co $(acac)_2$ Cr $(acac)_3$	1 0.1	5	0.140	0.054	3.47	0.380	3.845	9.12
10.	Cr $(acac)_3$ Co $(acac)_2$	1 0.1	4	0.101	0.045	3.53	0.340	3.873	10.39
11.	Cr $(acac)_3$ Co $(acac)_2$	1 0.1	5	0.112	0.044	5.99	0.410	6.398	14.60
12.	Cr $(acac)_2$ Co $(acac)_2$	1 0.1	6	0.028	0.047	6.36	0.380	6.740	16.73

Studiul comparativ al valorilor obținute pentru perechi de catalizatori față de cele obținute cu catalizator unic conduce la interesante observații.

Astfel, catalizatorii Co:Mn (exp.6 comparată cu exp. 5) conduc la o ușoară scădere a constantelor $k_1...k_3$ și la o mică creștere a raportului k_2/k_3.

Catalizatorii Co:Cr (exp. 7-9 comparate cu exp. 5) produc o scădere semnificativă a constantei k_1, dar și o creștere a constantelor k_2 și k_3, cu menținerea raportului k_2/k_3 la valori medii.

Catalizatorii Cr:Co (exp. 10-12 comparate cu exp. 5) conduc și ei la o scădere a constantei k_1, dar creșterea constantelor k_2, k_3 și a raportului k_2/k_3 este semnificativă, astfel încât acești catalizatori conduc la selectivitățile cele mai mari ale transformării tetralinei în tetralonă.

Concluzii

Folosind datele experimentale referitoare la oxidarea tetralinei, în solvent N metil pirolidonă, în prezența catalizatorilor acetilacetonați de Co, Cr, Mn [5] s-au determinat constantele cinetice și ordinele de reacție.

Astfel s-a determinat că ordinul de reacție față de hidrocarbură este 2, ceea ce este în concordanță cu mecanismul de inițiere al reacției de către ionii metalici cu valență variabilă [8,16], iar ordinul de reacție față de hidroperoxid este 2.

În condițiile de lucru studiate, se poate neglija reacția de oxidare a tetralolului la tetralonă.

Analiza constantelor de viteză determinate permite compararea proprietăților sistemelor catalitice uni- și bicomponente utilizate.

Pe domeniul de concentrații studiat ([tetralină]$_0$ [3,6] mol/l) cele mai bune rezultate (valori maxime k_2/k_3) se obțin la concentrații inițiale mari ale tetralinei.

Bibliografie

1. KAFAROV V.V., KRUGLIK A.E., TROFIMOV V.I., GERVIT M.IA. și BRODSKY M.S., Neftehimia, **16**, 1976, p. 125
2. REIBEL I.M. și SANDU A.F., Neftehimia, **18**, 1978, p.647
3. MIZUKAMI F. și IMAMURA J., Bull.Chem.Soc.Japan, **51**,1978, p. 1404
4. MIZUKAMI F.,HORIGUCHI Y., TAHMA M. IMAMURA J., Bull Chem.Soc. Japan, **52**, 1979, p.2689
5. CĂLINESCU I. și AVRAM, R.,Rev. Chim. (București), **45**, nr. 2, 1994, p. 97
6. KOPCHECOVA N.V. și MARON I.A., "Computational Mathematics", Mir Publisher, Moscow 1975, p. 135
7. MIHAIL R. și MUNTEAN O., "Reactoare chimice", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983, p. 436
8. DENISOV E.T., Fiz. Him., **49**, 1975, p. 2473
9. FRANKS R.G.E., "Modelarea și simularea în ingineria chimică", Ed. Tehnică, București, 1979,p. 62
10. SMIGELSCHI O. și WOINAROSCHY A., "Optimizarea proceselor în industria chimică", Ed. Tehnică, București, 1978, p. 202
11. MIHAIL R. și WOINAROSCHY A.,Rev. Chim.,(București), **29**, 1978, p. 322
12. BOROVCOVA G.G., SESCICOVA I.G., EVSCEEV A.M. și SARAPULOVA I.V., Neftehimia, **30**, 1990, p. 751
13. BASOLO F. și PEARSON R.G., "Mechanism of Inorganic Reactions", Ed. John Wiley și Sons, New York, 1967, p. 80,124,454
14. CANDLIN J.P., TAYLOR K.A. și THOMPSON, D.T., "Reaction of Transitional Metal Complexes", Ed.Elsevier Publishing Company, 1968
15. COTTON F.A. și WILKINSON G., "Advanced Inorganic Chemistry", Ed.Interscience Publication, New York, 1966

Intrat în redacție: 19 IX 1992

ELENA POPA

Derivați ai p-α-cumilfenolului

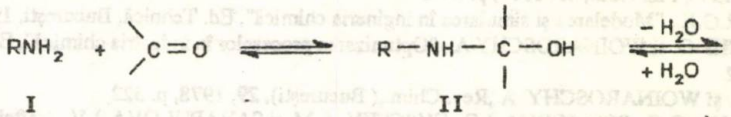
IV. Obținerea unor bisarilazometine derivate de la *o*-formil-*p*-α-cumilfenol și diamine saturate

C.Z.: 547. 562. 4

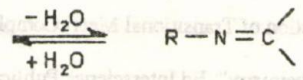
The paper describes the synthesis and the structure of some new bisaryl-azomethines obtained by the condensation of some primary saturate diamines with o-formyl-p-α-cumylphenol.
Schiff bases synthetised were isolated and ultrapurified by cromatography.
Absorbtion IR spectra of these compounds confirm the existence of some intramoleculary associations.

Una dintre principalele proprietăți ale aldehidelor și cetonelor este reacția de adiție nucleofilă cu bazele azotate.

Dintre aceste baze, aminele alifatice primare de forma I, cu proprietăți puternic nucleofile, reacționează cu compușii carbonilici chiar în absența catalizatorilor acizi [1]:



I II



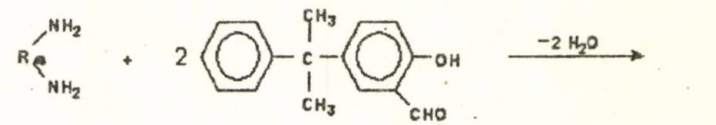
III

Cum intermediarii de forma II sunt neizolabili, produsul final al reacției este o azometină (bază Schiff) de forma III.

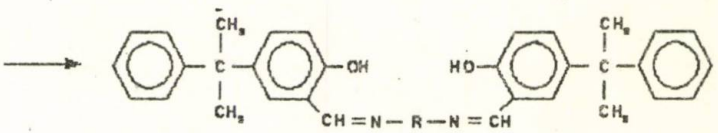
Într-o lucrare anterioară [2] s-a studiat reacția dintre *o*-formil-*p*-a-cumilfenol [2-fenil-2-(3-formil-4-hidroxifenil)propan] cu o serie de amine aromatice primare, ca și structura bazelor Schiff rezultate.

o-Formil-*p*-α-cumilfenolul (IV) se poate condensa și cu diamine saturate de forma V în raport molar 2: 1 (aldehidă: amină).

Bisarilazometinele (VI) obținute pe această cale prezintă asemănări structurale cu compușii similari sintetizați din aldehida salicilică și utilizați ca liganzi în complexarea unor metale [3-6].



V VI



IV

Nota III a apărut în Rev. Chim. (București),30, nr. 9,1979,p. 846

Conf. dr. chim. ELENA POPA, Universitatea București. Facultatea de Chimie

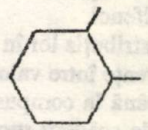
Pornind de la aceste considerente, s-a studiat reacţia *o*-formilcumilfenolului cu câteva diamine saturate, ca şi proprietăţile bazelor Schiff rezultate în urma acestei reacţii.

În acest scop, s-a condensat *o*-formil-*p*-α-cumilfenolul cu următoarele diamine: etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), 1,2-ciclohexildiamina (CHDA), obţinând bisarilazometinele de forma VI, în care:

R = $-CH_2-CH_2-$;

$-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-$;

$-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-$;



Compuşii astfel obţinuţi au fost purificaţi prin cromatografie preparativă, structura lor fiind pusă în evidenţă cu ajutorul spectrelor de absorbţie IR.

Sinteza bazelor Schiff (VI) se face după metoda cunoscută [1,7], supunându-se condensării aldehida şi diamina corespunzătoare, în raport molar 2: 1, în lipsa catalizatorilor. Randamentele în produşi bruţi de reacţie variază între 80 şi 90%.

Bazele Schiff astfel obţinute, cu aspect sticlos, colorate în diferite nuanţe de galben, nu sunt distilabile fiind termolabile chiar şi la presiunea de 1 mm Hg şi nu pot fi cristalizate.

Spectrele IR ale produşilor bruţi de reacţie prezintă maxime de absorbţie corespunzătoare grupării C=0 la 1690 cm^{-1}, ca şi absorbţiile caracteristice grupării $-NH_2$ (la 3300-3500 cm^{-1}), alături de benzi corespunzătoare vibraţiei $\upsilon_{C=N}$ (1629-1656 cm^{-1}).

Aceasta arată că produşii sunt impurificaţi cu urme de aldehidă şi de diamine nereacţionate. Constatarea făcută a fost confirmată prin studierea comportării în CSS a bazelor Schiff brute de forma VI (tabelul 1).

Comportarea în CSS a bisarilazometinelor VI

Determinările în CSS au fost efectuate folosind ca fază staţionară silicagel G, în trei sisteme de eluenţi [8-10]:

A) benzen;

B) benzen-metanol 95: 5 (v/v);

C) cloroform-acetonă 80: 10 (v/v).

Revelarea s-a făcut în vapori de iod.

Observaţiile efectuate au făcut posibil să se tragă concluzii asupra:

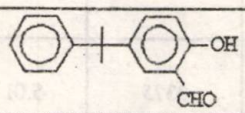
1) gradului de impurificare a bazelor Schiff brute;

2) comportării în CSS a bisarilazometinelor (VI).

3) posibilităţii de purificare cromatografică a bisarilazometinelor studiate.

Tabelul 1

COMPORTAREA ÎN CSS A BAZELOR SCHIFF DE FORMA VI (PRODUŞI BRUŢI)

Compus	R=	Eluent A *)	Eluent B *)	Eluent C **)
		$R_f \cdot 100$	$R_f \cdot 100$	$R_f \cdot 100$
0	1	2	3	4
1.	$-CH_2-CH_2-$	16	46	50
2.	$-(CH_2)_2NH(CH_2)_2-$	17	46	63
3.	$-(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2-$	20	46	65
4.		15	44	48
		48	81	82

*) Cele patru diamine de forma V sau R_f =0; **)Diaminele (V) au R_f=0-0,09

1. În ceea ce privește puritatea bazelor Schiff brute, se poate observa că toate conțin atât resturi de diamine (cu valori ale R_f extrem de mici datorită legăturilor puternice cu silicagelul-suport), cât și urme de aldehidă nereacționată.

o-Formil-*p*-α-cumilfenolul, datorită posibilității de a forma legături de hidrogen intramoleculare între grupările OH și CHO, este cel mai puțin reținut în faza staționară și are valorile R_f cele mai ridicate, aceste valori crescând cu polaritatea eluentului.

2. Cele patru bisarilazometine se situează, ca polaritate, între diaminele de la care provin și *o*-formil-*p*-α-cumilfenol.

Distribuția lor în faza mobilă crește cu polaritatea acesteia. Folosind ca eluent benzenul, se observă mici diferențe între valorile R_f ale celor patru bisarilazometine. De la compusul 1 (tabelul 1) derivat de la EDA și până la compusul 3 (derivat de la TETA) se observă o creștere a valorilor R_f (1<2<3), ceea ce corespunde scăderii progresive a gradului de retenție pe silicagel, în timp ce compusul 4 (derivat de la CHDA) prezintă cel mai scăzut R_f.

Trecerea la sisteme de eluenți polari (sistemele B și C din tabelul 1), aduce o creștere considerabilă a valorilor R_f.

De asemenea, dacă în sistemul B (benzen-metanol) nu există diferențe sensibile între cele patru baze Schiff, în eluentul C se observă aceeași regularitate în seria valorilor R_f(1<2<3) ca și în eluentul A (benzen), în timp ce compusul 4 (tabelul 1) prezintă o valoare R_f mai scăzută.

3. Pe baza diferențelor dintre valorile R_f ale bazelor Schiff pe de o parte și ale diaminelor și *o*-formilcumilfenolului pe de altă parte, s-a realizat o purificare cromatografică eficientă a bisarilazometinelor sintetizate, folosind coloane cu silicagel G și drept eluent-benzenul.

După purificare, au fost înregistrate spectrele de absorbție IR ale bazelor Schiff corespunzătoare (tabelul 2).

Spectrele IR ale bisarilazometinelor .*VI* conțin absorbții caracteristice principalelor grupări funcționale din moleculele acestora

.Se observă, după purificare, dispariția maximelor de absorbție caracteristice urmelor de aldehidă și de diamine nereacționate.

Spectrele IR arată de asemenea, pentru compușii 2 și 3 din tabelul 2, apariția absorbțiilor caracteristice γ_{NH} asociat, ceea ce explică creșterea progresivă a valorilor R_f (1<2<3) observată în CSS, compușii 2 și 3 fiind mai slab reținuți pe faza staționară.

Lipsa asocierii la compusul 4 (derivat de la CHDA) concordă cu valorile R_f mai mici observate în CSS la acest compus.

Tabelul 2

ABSORBȚII ÎN SPECTRE IR ALE BISARILAZOMETINELOR DE FORMA VI ȘI ANALIZA CONȚINUTULUI DE AZOT DUPĂ PURIFICARE

Compus	R =	$\upsilon_{C=N}$ cm^{-1}	υ_{C-N} cm^{-1}	υ_{N-H} (amine sec.)cm^{-1}	% N	
					Calculat	Găsit
1.	$-CH_2-CH_2$	1623	1178	3350 (neasociat)	5.55	5.61
2.	$-(CH_2)_2NH(CH_2)_2-$	1625	1185	3350 (neasociat) 3200(asociat)	7.67	7.58
3.	$-(CH_2)_2NH(CH_2)_2-NH(CH_2)_2-$	1650	1182	3350 (neasociat) 3200(asociat)	9.49	9.45
4.		1625	1175	3375 (neasociat)	5.01	4.87

Atât datele spectrale, cât şi cele cromatografice indică existenţa unei asocieri prin legături de hidrogen intermoleculare la bisarilazometinele de forma VI, asociere ce poate fi pusă pe seama lungimii şi conformaţiei spaţiale favorabile ale resturilor de diamine din bazele Schiff corespunzătoare.

Totodată, valoarea deplasărilor observate în spectrele IR ale absorbţiei γ_{N-H} asociat (peste 100 cm^{-1}), cât şi faptul că spectrele s-au trasat în solvent nepolar (CCL_4) în diluţie mare, vin să confirme natura -O-H ... N- a acestor asocieri.

Partea experimentală

-Obţinerea bisarilazometinelor de forma VI [7].

Într-un balon prevăzut cu separator Dean-Stark şi refrigerent ascendent, se introduce un amestec de *o*-formil-*p*-α-cumilfenol şi diamina corespunzătoare, în raport molar 2: 1, în toluen.

Reacţia are loc la reflux, timp de 9 h, după care amestecul de reacţie se supune distilării, pentru îndepărtarea toluenului.

Bisarilazometinele brute, de forma VI, se obţin cu randamente de 80-90% şi se prezintă sub forma unor produşi solizi, sticloşi şi transparenţi, colorati de la galben-deschis la galben-portocaliu, fiind termolabile şi necristalizabile din solvenţi sau amestecuri de solvenţi.

Determinări cromatografice

Cromatografia în strat subţire pentru bisarilazometinele VI s-a efectuat utilizând ca fază staţionară Silicagel G Stahl (Merck), cu o grosime a stratului de 300 m.

Ca eluenţi s-au folosit: benzen, benzen-metanol 95:5 (v/v) şi cloroform - acetonă 80:10 (v/v), în atmosferă nesaturată.

Revelarea s-a făcut cu vapori de iod

Purificarea cromatografică

S-au folosit coloane cu umplutură de Silicagel Merck (70-230 mesh ASTM), cu fază mobilă-benzen.

Se separă mai întâi *o*-formilcumilfenolul nereacţionat, care se identifică cu reactiv de 2,4-dinitrofenilhidrazină.

După îndepărtarea aldehidei se culege fracţiunea colorată, care conţine bisarilazometina. Diaminele nereacţionate rămân adsorbite pe coloană.

Fracţiunea, care conţine baza Schiff corespunzătoare, se evaporă la presiune redusă. Controlul purităţii se face prin CSS şi prin spectroscopie. IR.

Dacă la CSS şi în spectrele IR se constată prezenţa unor urme de diamină şi aldehidă nereacţionate, se repetă operaţia de purificare pe coloană.

Spectrele de absorbţie IR ale bisarilazometinelor (VI) s-au înregistrat cu un spectrofotometru UR-20 (Zeiss), în soluţie 1% în CCL_4, în cuvă de NaCl 1,06 mm.

Concluzii

În prezenta lucrare a fost descrisă obţinerea unor noi bisarilazometine (baze Schiff) prin condensarea unor diamine primare saturate cu *o*-formil-*p*-α-cumilfenol.

Bazele Schiff sintetizate au fost izolate şi ultrapurificate prin cromatografie; comportarea lor la cromatografie ca şi spectrele IR de absorbţie au condus la concluzii privind structura acestor compuşi, ca şi existenţa unor asocieri intermolelulare în moleculele bazelor Schiff de forma VI.

Bibliografie

1. XXX Organicum, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1982
2. ALBU, C.D. şi POPA, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **30**, 1979, p. 846
3. BREZEANU, M. şi SPACU, P., Chimia combinaţiilor complexe, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974
4. DIEHL, H. şi HACH, C.C., Inorg. Synth. **3**, 1950, p. 196
5. FAIGENBAUM, H.M. şi WIBERLEY, S.E., Chem. Rev., **63**, 1963, p. 269
6. DORT, H.şi GEURSEN, H.G., Rev. Trav. Chim. Pays Bas, **86**, 1967, p. 520
7. IZMAILSKI`I, V.A. şi SMIRNOV, E.A., Zhur. Obsch. Khim. **7**, nr. 520, 1937, p. 515; Cf. Bull. Soc. Chim. Fr. (5), 4, 1937, p. 51
8. PELLONI, TAMAŞ, V. şi IOHAN, F., Cromatografia în strat subţire, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1971
9. RANDERATH K., Thin Layer Cromatography - Verlag Chemie, Academic Press, 1966
10. PASTUSKA, G. şi PETROWITZ, H.J., Chemiker Ztg., **86**, 1962, p. 311

Intrat în redacţie: 4 V 1992

DIANA OANĂ
CARMEN BOERIU

Obținerea L-fenilalaninei. I.

C.Z.:547. 582 .2

This paper presents a review of the methods for the amino-acids preparation in general, especially for the phenyl-alanine.

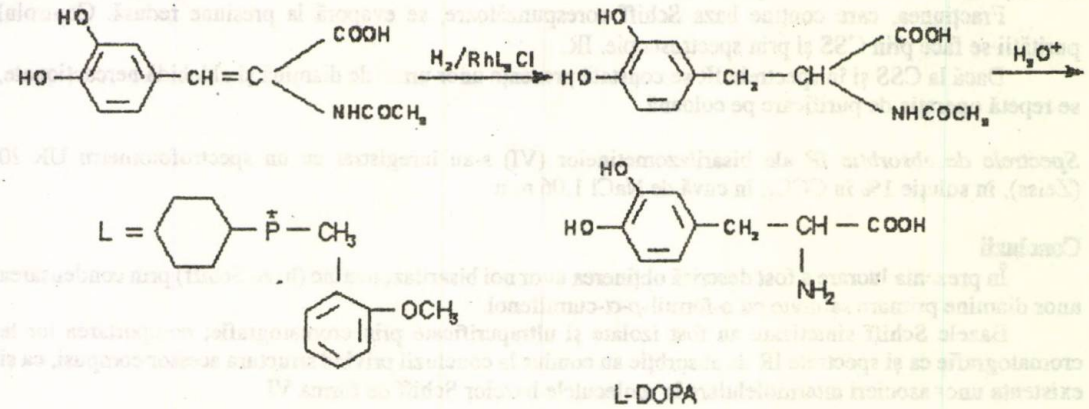
L-fenilalanina este unul din cei 8 aminoacizi esențiali pentru metabolismul uman. Ca orice aminoacid, L-fenilalanina poate fi obținută prin oricare din căile generale de obținere a aminoacizilor: hidroliza proteinelor, sinteză asimetrică, fermentație și cataliză enzimatică.

Practic pentru fenilalanină toate aceste variante au fost dezvoltate până la procese de producție și se aplică concomitent.

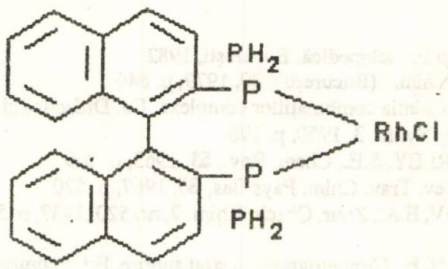
Hidroliza proteinelor: urmată de extracția aminoacizilor din hidrolizate este încă o metodă foarte avantajoasă de obținere a lor (și mai ales a unora dintre ei, ca de exemplu: cistină, tirosină, prolină) deoarece permite valorificarea unor deșeuri vegetale sau animale. Metoda constă în efectuarea unei hidrolize acide a proteinei urmată de trecerea hidrolizatului peste o rășină schimbătoare de ioni puternic acidă, când are loc o fixare a aminoacizilor pe rășină. Prin spălarea rășinei cu ape amoniacale, aminoacizii sunt eliberați de pe schimbătorul de ioni și sunt colectați în fracțiuni. Prin acest procedeu se obțin aminoacizi de grad farmaceutic [1].

Sinteza asimetrică: permite obținerea izomerului optic dorit, caracterizat printr-o înaltă puritate optică. Acest tip de sinteză se aplică de exemplu în cazul hidrogenării unor derivați de acizi α-aceta-midocinamici în prezența unor complecși chirali de rhodiu.

Astfel se pot obține acetilderivați de L-fenilalanină, L-tirosină, L-triptofan și L-Dopa – un valoros medicament folosit în tratamentul bolii Parkinson. În aceste sinteze, inducția optică depășește de multe ori valoarea de 90%.



Pentru obținerea L-fenilalaninei este utilizat un catalizator de forma:



Chim. DIANA OANĂ, Universitatea Tehnică Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică și dr. ing. CARMEN BOERIU, Universitatea Timișoara. Facultatea de Fizică

La începutul anilor `80, aceste metode erau limitate la fază de laborator, astăzi însă ele se aplică industrial [2,3,5].

Fermentația. Astăzi este posibil a prepara practic toți aminoacizii naturali prin procedee fermentative folosind mutante de microorganisme cu performanțe ridicate. În general cele mai multe microorganisme naturale sintizează pe baza propriului metabolism un anumit aminoacid doar în cantitate necesară propriei supraviețuiri. (Există totuși unele microorganisme care au o capacitate enzimatică ridicată în producerea de acid L-glutamic sau L-lisină, și din această cauză acești aminoacizi se produc industrial doar pe cale fermentativă).

Folosirea unor mutante se bazează pe selectarea de microorganisme, care parcurg o cale metabolică modificată. Astfel un microorganism, care nu poate sintetiza aminoacidul D datorită lipsei de enzimă Z, deși are nevoie de acest aminoacid pentru dezvoltarea sa, va provoca o acumulare de aminoacid C în mediul de cultură.

$$A \xrightarrow{X} B \xrightarrow{Y} C \xrightarrow{Z} D$$

Procedeele fermentative sunt avantajoase pentru că efectuarea lor practică necesită condiții blânde. Realizarea unui proces fermentativ constă în înlocuirea microorganismului într-un mediu de cultură, care conține o soluție apoasă a unei surse de carbon (melasă, glucoză) vitamine și săruri anorganice. Mediul de cultură se menține sub agitare la o temperatură de 30-35°C în atmosferă de aer și amoniac, iar după o fermentație de 2-3 zile se izolează aminoacidul format.

Există și posibilitatea de a adăuga mediului de cultură un precursor ca substrat, care poate fi apoi transformat pe cale microbiană în aminoacid.

L-fenilalanina poate fi obținută într-o concentrație de 2,2 g/L într-un mediu de cultură inoculat cu o tulpină bacteriană de Brevibacterium flavum [1,2,4].

Cataliza enzimatică oferă o modalitate de obținere a unor produși cu o înaltă puritate optică, ce poate aparține fie seriei configurationale R, fie S. Cataliza enzimatică se aplică de obicei pentru a transforma produse racemice ușor accesibile în enantiomeri puri. Aplicarea unor reacții enzimatice este strâns legată de existența unor enzime stabile, care îmbină de multe ori o selectivitate ridicată cu o lipsă de specificitate structurală. Această îmbinare de calități este exploatată în procedeele de obținere a unor L-aminoacizi în prezența aminoacilazei. Cu ajutorul acestei enzime se pot obține L-alanină, L-valină, L-metionină, L-fenilalanină, L-triptofan.

Obținerea L-aminoacizilor se bazează pe hidroliza stereospecifică a unui N-acetil-D, L-aminoacid când din amestecul de reacție se pot izola L-aminoacidul eliberat și N-acetil-D-aminoacidul nehidrolizat produse ce se separă pe baza proprietăților fizice diferite:

$$R-CH(NHCOCH_3)-COOH + H_2O \xrightarrow{\text{aminoacilază}} R-CH(NHCOCH_3)-COOH + R-CH(NH_2)-COOH + CH_3COOH$$

N-acetil-D,L-aminoacid — N-acetil-D-aminoacid — L-aminoacid

În funcție de scopul urmărit, D-acetilaminoacidul se poate hidroliza în mediu acid la D-aminoacid sau se poate recemiza pentru a fi recirculat. Enzima se recirculă și ea fie prin imobilizarea pe un polimer și efectuarea reacției enzimatice în proces continuu, într-un reactor tip coloană cu enzimă imobilizată, fie prin efectuarea reacției enzimatice într-un reactor enzimatic cu membrană, impermeabilă pentru enzimă.

Alte procedee enzimatice folosite în special pentru obținerea de homo-fenilalanină și valină pornesc de la amide de D, L-aminoacizi, care sunt hidrolizate stereospecific în prezență de L-aminopeptidaze la L aminoacid, iar amida D-aminoacidului poate fi recirculată sau hidrolizată la D-aminoacid.

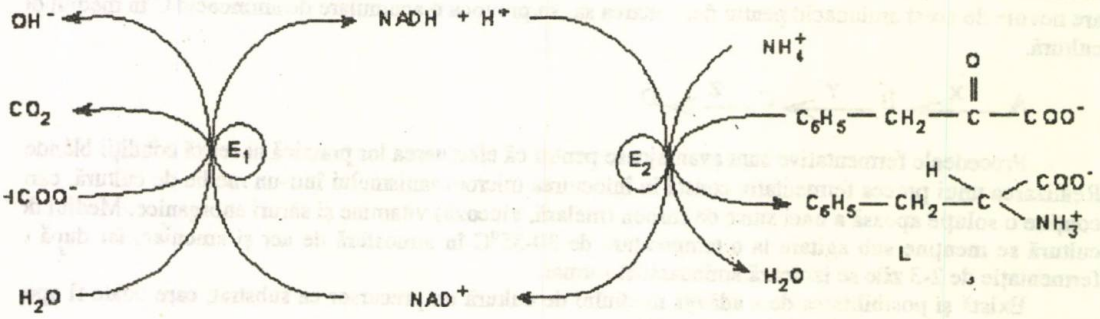
$$R-CH(NH_2)-C(=O)-NH_2 \xrightarrow[\text{peptidază}]{\text{L-amino}} R-CH(NH_2)-COOH + R-CH(NH_2)-CONH_2 + NH_3$$

D,L — L — D

Aceste procedee enzimatice aplicate în Olanda folosesc celule permeabilizate şi sunt caracterizate prin absenţa reacţiilor enzimatice secundare.

În literatură sunt menţionate şi reacţii enzimatice de obţinere a aminoacizilor optic activi dependente de prezenţa unor cofactori.

Astfel se pot obţine de exemplu aminoacizi din cetoacizi corespunzători prin aminări reductive stereospecifice. Au fost realizate astfel de reacţii caracterizate prin consum redus de cofactor într-un reactor cu membrană, în care specia NAD^+ este legată covalent de polietilenglicol. Printr-un astfel de procedeu se poate obţine şi L-fenilalanina din fenilpiruvat în prezenţa fenilalanin dehidrogenazei după cum urmează [1, 4, 6]:



E_1 - formiat dehidrogenanază
E_2 - fenilalanin dehidrogenază

O altă posibilitate de obţinere a enantiomerilor aminoacizilor constă în hidroliza stereospecifică a esterilor lor, catalizată de enzime ca α-chimotripsina şi subtilizina. Deşi cunoscută încă din 1906, această reacţie nu a fost aplicată industrial până în prezent datorită următoarelor aspecte:

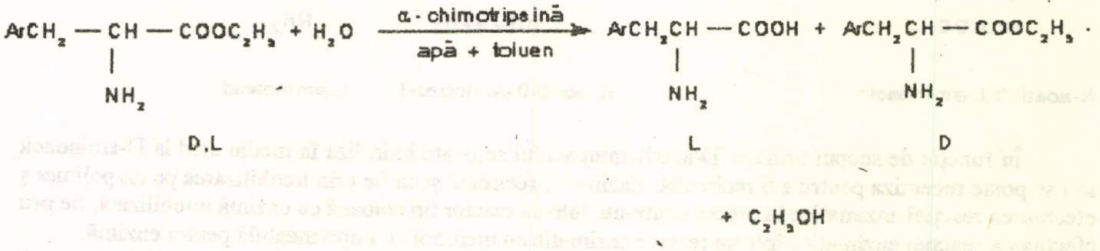
a) esterii aminoacizilor sunt instabili în soluţie apoasă;

b) în soluţii concentrate de esteri, α- chimotripsina catalizează formarea de legături peptidice între moleculele aminoacidului, rezultând un polimer insolubil;

c) esterul D-aminoacidului nereacţionat inhibă activitate α- chimotripsinei;

d) un proces economic de rezoluţie optică implică recircularea D-esterului, după o prealabilă racemizare ce este greu de realizat în soluţii apoase datorită posibilei hidrolize a legăturii esterice.

Cercetări recente [7] descriu un procedeu de obţinere a L-fenilalaninei prin hidroliza stereospecifică a esterului etilic, catalizată de α- chimotripsină într-un sistem bi-fazic apă-solvent organic.



O schemă a sistemului de reacţie bifazic pentru rezoluţia esterilor fenilalaninei catalizată de α- chimotripsină este prezentată în figura 1 [7].

În acest proces, faza organică este folosită ca un rezervor pentru fenilalanină, protejând totodată esterul de hidroliza nespecifică nedorită. Reacţia enzimatică are loc în faza apoasă, la concentraţii mici de ester, astfel încât reacţia secundară catalizată de chimotripsină de polimerizare prin formare de legături peptidice este înlăturată. Totodată, enzima este protejată faţă de acţiunea inhibitoare a D-aminoacid esterului.

Sistemul bifazic utilizat asigură un control de pH intern în zona de reacţie, datorită faptului că acidul produs în reacţia de hidroliză este neutralizat intern prin migrarea bazei libere din toluen în faza apoasă. Solubilitatea L-fenilalaninei în apă la 25°C este numai 0,2 M, ea precipită în faza apoasă paralel cu desfăşurarea reacţiei, şi poate fi uşor separată prin filtrare. Acest procedeu reprezintă o alternativă viabilă la celelalte procese aplicate în prezent industrial pentru obţinerea L-fenilalaninei.

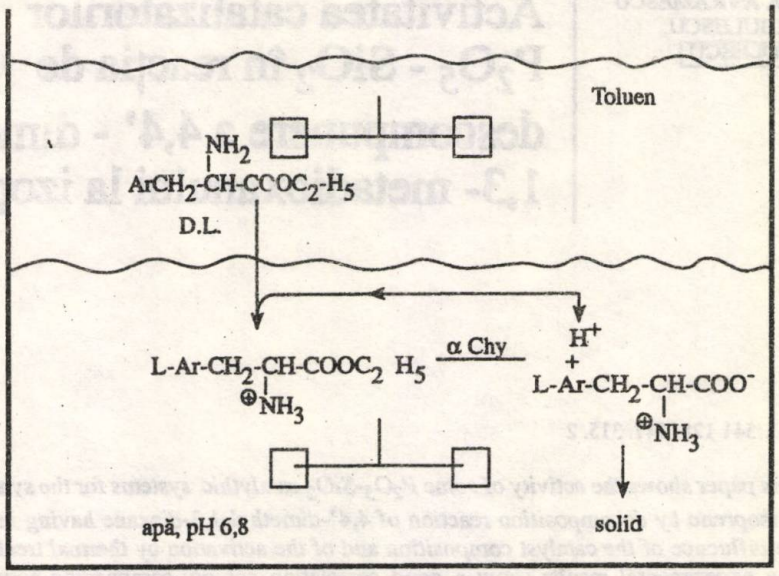


Fig. 1: Schema sistemului de reacţie bifazic pentru rezoluţia optică a esterilor fenilalaninei, catalizată de α- chimotripsină

L-fenilalanina are multiple aplicaţii şi obţinerea ei industrială este foarte importantă: ca aminoacid esenţial intră în compoziţia soluţiilor de perfuzie, este materie primă pentru sinteza îndulcitorului sintetic"Aspartam", iar mai recent atât D- cât şi L-fenilalanina sunt substanţe de plecare pentru obţinerea de inhibitori ACE (Angiotension Converting Enzyme) - o nouă clasă de agenţi antihipertensivi.

Bibliografie

1. x x x Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A_2 VHC Verlagsgesellschaft, Weinnheim, 1985, p. 67
2. HOPPE H. B. şi MERTENS, J, Chemie in unserar Zeit, 18, nr. 3,1984, p. 73
3. HORNER, L., KONTAKTE, MERCK, 1979, 3, p. 3
4. PLOECKER, U. şi LEUCHTENBERGER W., Biochem. Eng./Int. Congr./ 1986, (Pub. 1987), p. 186
5. x x x Kantakte, Merck. nr. 3, 1989, p. 9
6. CLAASEN V. (Ed.). Trends in Drug Research, Elsevier Science Publisher, Netherlands, 1990
7. DAHOD, S.K .şi EMPIE M.W. , Biocatalysis in Organic media, Editions: C. Laane, J. Tranper, M. D. Lilli, Elsevier Ascience Publishers B.V., Amsterdam, 1987, p. 419

Intrat în redacţie: 26 VII 1991

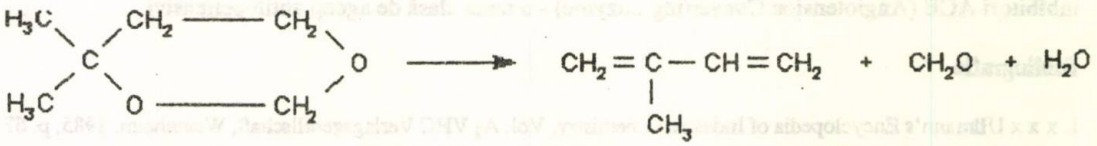
FLORENTINA AVRAMESCU
VASILE BĂRBULESCU
IOAN V. NICOLESCU

Activitatea catalizatorilor P_2O_5 - SiO_2 în reacţia de descompunere a 4,4' - dimetil - 1,3- metadioxanului la izopren. III

C.Z.:541 128/ 547. 315. 2

This paper shows the activity of some P_2O_5-SiO_2 catalythic systems for the synthesis of isoprene by decomposition reaction of 4,4'-dimethyl-1,3-dioxane having in view the influence of the catalyst composition and of the activation by thermal treatment. The experimental results show a good correlation activity-composition-activating conditions.

Pentru sinteza izoprenului prin descompunerea 4,4' - dimetil -1,3- metadioxanului (DMD) conform reacţiei:



se utilizează industrial catalizatori pe bază de fosfat de calciu cu structura hidroxilapatitei.

În literatură este prezentată o gamă mai largă de catalizatori acizi solizi: fosfaţi ai elementelor din grupa a-II-a şi a-III-a, fosfaţi ai lantanidelor [1], alumofosfaţi [2], acid fosforic depus pe silice coloidală sau naturală [3,4].

Cercetătorii chinezi [5] studiază structura unor catalizatori pe bază de acid fosforic şi silice, pentru cracarea catalitică a DMD.

Într-o lucrare anterioară [4] s-au prezentat date experimentale privind activitatea unor catalizatori silicofosforici, obţinuţi din acid fosforic depus pe suport silicios natural, diatomită, în sinteza izoprenului.

În această lucrare, s-a propus obţinerea unor catalizatori pe bază de acid fosforic şi silice pură şi testarea lor în procesul de descompunere catalitică a dimetildioxanului.

Partea experimentală

Catalizatorii de tip P_2O_5 - SiO_2 au fost preparaţi din hidrosol de acid silicic şi acid fosforic. Hidrosolul de silice s-a obţinut din soluţie diluată de silicat de sodiu (7 % SiO_2) prin schimb ionic într-o coloană cu cationit puternic acid, Vionit CS-3. Hidrosolul obţinut s-a amestecat, sub agitare continuă, cu o soluţie de acid fosforic de concentraţie 85 %.

Cantităţile de sol şi de acid fosforic au fost calculate pentru compoziţii diferite ale catalizatorilor, exprimate în raport molar P_2O_5 / SiO_2. Produsul omogenizat, astfel obţinut, a fost menţinut la temperatura camerei până la gelificare. Hidrogelul rezultat a fost apoi uscat în etuvă la 150-160 ^{0}C (aproximativ 2 h), după care s-a calcinat în cuptor electric la temperaturi de 800- 960 ^{0}C.Catalizatorii astfel obţinuţi au fost mărunţiţi şi sortaţi sub formă de granule cu dimensiunea de 0,8 - 2,5 mm.

Nota a II [a] a apărut în Rev. Chim. (Bucureşti), 36, nr.7,1985

Dr. chim. FLORENTINA AVRAMESCU, chim. VASILE BĂRBULESCU,
Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie

Reacţia de descompunere a DMD la izopren s-a efectuat într-un reactor de cuarţ, în flux dinamic, cu pat fix de catalizator. Pentru fiecare reacţie s-a utilizat catalizator proaspăt, în volum de 10 cm^3 (8g); durata unei reacţii a fost de 1-4 h.S-a lucrat cu DMD de puritate de 98,9 % în prezenţa aburului, la un raport volumar DMD/ H_2O de 1:2,4 asemeni procedeului industrial.

Analiza produşilor de reacţie s-a efectuat cromatografic (aşa cum s-a arătat în lucrarea anterioară [4]), rezultatele fiind exprimate sub formă de randament în izopren, conversie şi selectivitate.

Catalizatorii uzaţi după reacţie au fost analizaţi prin metoda gravimetrică pentru determinarea cocsului depus.

Rezultate experimentale şi discuţii

Studii preliminare pe sistemul catalitic P_2O_5 - SiO_2 au arătat o influenţă mai mică a metodei de preparare (precipitare sau impregnare) comparativ cu condiţiile de activare prin tratament termic şi compoziţia catalizatorului.

Astfel, rezultatele se referă la variaţia activităţii catalizatorilor P_2O_5 - SiO_2, funcţie de compoziţia exprimată ca raport molar P_2O_5 / SiO_2, în domeniul 0,1 -1,0 activaţi termic prin calcinare la temperaturile de 800 °C şi 960 °C, timp de 2- 10 h.

În figurile 1 şi 2 se reprezintă variaţia activităţii funcţie de compoziţia catalizatorului calcinat la 800 °C/ 2h, în aceleaşi condiţii de reacţie, pentru durata unei reacţii de 1 h şi , respectiv 3 h.Se constată o variaţie bruscă a activităţii cu o creştere de la raportul molar 0,1 la 0,3, pentru o oră de reacţie; după care creşterea este mai mică (fig. 1).

După 3 h de reacţie se constată de asemeni o creştere a activităţii cu creşterea raportului molar (R.m.) P_2O_5 / SiO_2 de la 0,3. la 1,0 (nu s-au mai considerat rapoarte mai mici de 0,3 unde rezultatele sunt nesemnificative); conversia DMD prezintă în general valori ridicate de 86,6 - 96,7 % moli, respectiv.

Pentru catalizatorul calcinat la 960 °C/ 2h, rezultatele prezentate în figura 3, în aceleaşi condiţii şi o durată a reacţiei de 3 h, arată aceeaşi creştere a activităţii.

Selectivitatea şi randamentul în izopren sunt mai mari în cazul catalizatorului calcinat la 960 °C, comparativ cu cel calcinat la 800 °C, aceeaşi durată de timp, de 2h.

În figura 4 se prezintă influenţa compoziţiei catalizatorului calcinat la 800 °C un timp mai mare, 10 h, asupra activităţii, după 3 h de reacţie, de unde se constată aceeaşi variaţie cu raportul molar P_2O_5 / SiO_2.

Din analiza comparativă a datelor experimentale prezentate reiese influenţa temperaturii de calcinare, precum şi a duratei de calcinare, care trebuie privite în corelare cu compoziţia catalizatorului.

Este ştiut că interacţia silicei cu acidul fosforic cu formarea acidului silicofosforic greu solubil, care catalizează reacţia de descompunere a DMD [3], este favorizată de temperaturi cât mai ridicate. Prin încălzire, acidul ortofosforic formează un amestec de acizi polifosforici cu compoziţie aproximativă, $(HPO_3)_n$, solubili în apă, care catalizează reacţii secundare de polimerizare, policondensare cu depunere de cocs, ce dezactivează catalizatorul; acizii solubili pot fi îndepărtaţi din catalizator prin extracţie cu apă, calcinare la o temperatură mai ridicată (peste 800 °C) sau durată mai mare de calcinare la o temperatură mai mică (10 - 20 h la 800 °C).

Aceasta justifică alegerea condiţiilor de tratament termic studiate. Astfel, din compararea rezultatelor prezentate apare o diferenţă de activitate între catalizatorul calcinat la 800 °C/ 2h şi cei calcinaţi la 800 °C/ 10h şi 960 °C/ 2h care prezintă o activitate comparabilă (fig. 2, 3, 4).

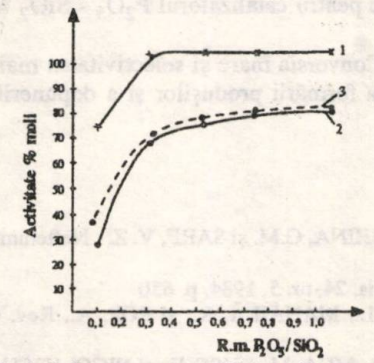


Fig.1. Influenţa compoziţiei catalizatorului (R.m. P_2O_5 / SiO_2) asupra activităţii.
Tratament termic, T_c = 800 °C/ 2h; T_r = 200 °C;
V_v = 0,7 h^{-1}; *R.* vol. DMD/ H_2O = 1/ 2.4; t_r = 1h
1 - conversia DMD; *2* - randament în izopren;
3 - selectivitate

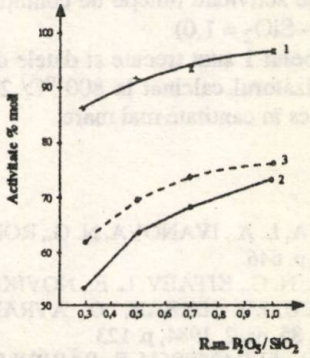


Fig.2. Influenţa compoziţiei catalizatorului (R.m. P_2O_5 / SiO_2) asupra activităţii.
T_c = 800 °C/ 2h; T_r = 200 °C; V_v = 0,7 h^{-1};
R. vol. DMD/ H_2O = 1/ 2,4; t_r = 3h
1 - conversia DMD; *2* - randament în izopren;
3 - selectivitate

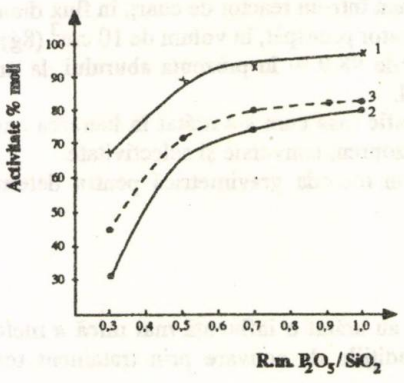


Fig.3. Influenţa compoziţiei catalizatorului (R.m. P_2O_5 / SiO_2) asupra activităţii, T_c = 960 °C/ 2h; T_r = 200 °C; V_v = 0,7 h^{-1}; R. vol. DMD/ H_2O = 1/ 2,4; t_r = 3h
1 - conversia DMD; *2* - randament în izopren; *3* - selectivitate

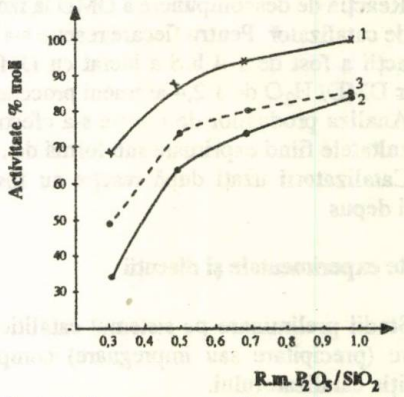


Fig.4 - Influenţa compoziţiei catalizatorului (R.m. P_2O_5 / SiO_2) asupra activităţii. T_c = 800 °C/ 10h; T_r = 200 °C; V_v = 0,7 h^{-1}; R. vol. DMD/ H_2O = 1/ 2,4; t_r = 3h
1 - conversia DMD; *2* - randament în izopren; *3* - selectivitate

Tabelul 1

INFLUENŢA TRATAMENTULUI TERMIC ASUPRA ACTIVITĂŢII CATALIZATORULUI P_2O_5 - SiO_2
(R.m. P_2O_5 / SiO_2=1,0), T_r = 200 °C; V_v = 0,7 h^{-1}; R.VOL. DMD/ H_2O = 1/ 2,4; t_r = 3h

Nr. crt.	Calcinare, T, °C/ t,h	R, % moli	C_{DMD}, % moli	S, % moli	Cocs, % g
1	800°/ 2h	73,30	96,67	75,82	15,90
2	800°/ 10h	82,43	98,69	83,55	10,10
3	960°/ 2h	80,51	97,11	82,96	10,40

C - conversia DMD; *R* - randament în izopren; *S* - selectivitate

Pentru catalizatorii cu raport molar P_2O_5 / SiO_2 = 0,3 (conţinut mai mic de acizi liberi), randamentul în izopren este mai mic prin calcinare la 800 °C şi durată mai mare, 10 h, sau la 960 °C timp de 2h şi anume 33,50 şi 30,30 % moli, respectiv, faţă de 53,50 % moli în cazul catalizatorului calcinat la 800 °C/ 2h (la durata de 3h de reacţie).

Pe măsură ce creşte raportul molar P_2O_5 / SiO_2, randamentul în izopren şi selectivitatea sunt mai mari prin creşterea temperaturii de calcinare la 960 °C sau a duratei de calcinare, 10 h la 800 °C, comparativ cu 800 °C/ 2h, la conversii mari comparabile ale dimetildioxanului.

Astfel în tabelul 1, care poate constitui o concluzie la studiul efectuat, sunt prezentate comparativ rezultatele de activitate funcţie de condiţiile de tratament termic pentru catalizatorul P_2O_5 - SiO_2 (raport molar P_2O_5 - SiO_2 = 1,0)

În tabelul 1 sunt trecute şi datele de analiză a cocsului. Conversia mare şi selectivitatea mai mică pentru catalizatorul calcinat la 800 °C/ 2h, se explică pe seama formării produşilor şi a depunerilor de gudron şi cocs în cantitate mai mare.

Bibliografie

1. NOVIKOVA, L. A., IVANOVA, N. G., RODICEVA, G. V., BALAGHINA, G.M. şi SARF, V. Z. , Neftehimia, **23**, nr. 5, 1983, p. 646
2. IVANOVA, N. G., KITAEV, L. E., NOVIKOVA, L. A. ş.a. Neftehimia, **24**, nr. 5, 1984, p. 650
3. NICOLESCU, I.V. ŞERBAN, O., AVRAMESCU, F., FRUNZA, L., MĂNĂILĂ, R., şi POP, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, nr. 2, 1984, p. 123
4. SERBAN, O., AVRAMESCU, F., BĂRBULESCU, V., NEDELCU, G., MIJA, M., RUSE, E., şi NICOLESCU, I. V., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 7, 1985, p. 594
5. HAN WEIPING, Cuihua Xuebao, **7**, nr. 2, 1986, p. 162 (ch.); C.A. 105, 1986, p. 116959k

Intrat în redacţie: 24 IX 1993.

DOINA CIOROIANU
IOANA IONESCU
VICTORIA SĂVESCU
LAURENŢIU MEHEDINŢEANU

Calculul compoziţiei fazelor coexistente în sisteme ternare lichid-lichid din date de echilibru lichid-vapori binare

C.Z.: 541. 123. 3

This paper presents a method for the composition calculation of the phases coexisting in the ternary systems, using the binary parameters got by reducing the binary liquid-vapour equilibrium data to the parameters of some equations for the activity coefficients in non-electrolytes solutions. Two models were used to this end: Renon Pransmitz (NTRL) and Gothard (EISMR).

Termodinamica chimică s-a ocupat mai mult de date de echilibru lichid - vapori, mai puţină atenţie fiind acordată reprezentării datelor de echilibru lichid - lichid. Acest lucru este necesar pentru proiectarea proceselor de separare (extracţie, distilare azeotropă), unde cel puţin pentru o parte din operaţii există două faze lichide şi una vapori.

Scopul principal al lucrării de faţa constă în analiza performanţelor unor modele pentru soluţii în calculul datelor de echilibru lichid - lichid ternare, folosind parametrii binari obţinuţi prin reducerea datelor de echilibru lichid - vapori binare la parametrii unor ecuaţii pentru coeficienţii de activitate în soluţii de neelectroliţi.

Metoda de calcul

Calculul datelor de echilibru lichid - lichid ternare constă în calculul compoziţiei celor două faze coexistente folosind relaţii bazate pe excesul de energie liberă Gibbs:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i$$

Calculul constă în rezolvarea unui sistem de ecuaţii neliniare de forma:

$$\bar{a}_i(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = \bar{\bar{a}}_i(\bar{\bar{x}}_1, \bar{\bar{x}}_2),$$

unde: $\bar{a}_i$, $\bar{\bar{a}}_i$ sunt activităţile în faza unu, respectiv în faza doi.

O metodă de rezolvare a acestor ecuaţii a fost dată de Sörensen şi colaboratorii [1-2] pornind de la relaţiile:

$$\left(\frac{\partial \ln \bar{\bar{a}}_i}{\partial x_1}\right)\Delta\bar{\bar{x}}_1 + \left(\frac{\partial \ln \bar{\bar{a}}_i}{\partial x_2}\right)\Delta\bar{\bar{x}}_2 - \left(\frac{\partial \ln \bar{a}_i}{\partial x_2}\right)\Delta\bar{x}_2 = \left(\frac{\partial \ln \bar{a}_i}{\partial x_1}\right)\Delta\bar{x}_1 \qquad i = 1,2,3$$

unde incrementii $\Delta\bar{x}_i$ şi $\Delta\bar{\bar{x}}_i$ au semnificaţia din figura 1. În cazul sistemului ternar de tip I (format din două perechi de sisteme binare complet miscibile şi o pereche cu miscibilitate limitată), sistemul 1-2 fiind de fapt sistemul parţial miscibil.

Pornind de la un set de compoziţii iniţiale $\bar{x}^0_1, \bar{\bar{x}}^0_1, \bar{x}^0_2, \bar{\bar{x}}^0_2$, ($\bar{x}^0_3 = 1-\bar{x}^0_1-\bar{x}^0_2$; $\bar{\bar{x}}^0_3 = 1-\bar{\bar{x}}^0_1-\bar{\bar{x}}^0_2$), care pot fi chiar solubilităţile reciproce ale celor doi componenţi parţial miscibili, următoarele compoziţii vor fi:

$$\bar{x}_1 = \bar{x}^o_1 + \Delta\bar{x}_1 \qquad \bar{\bar{x}}_1 = \bar{\bar{x}}^o_1 + \Delta\bar{\bar{x}}_1$$

$$\bar{x}_2 = \bar{x}^o_2 + \Delta\bar{x}_2 \qquad \bar{\bar{x}}_2 = \bar{\bar{x}}^o_2 + \Delta\bar{\bar{x}}_2$$

Chim. DOINA CIOROIANU, ing. IOANA IONESCU, ing. VICTORIA SĂVESCU,
ing. LAURENŢIU MEHEDINŢEANU, Centrul de Cercetări Chimice Craiova

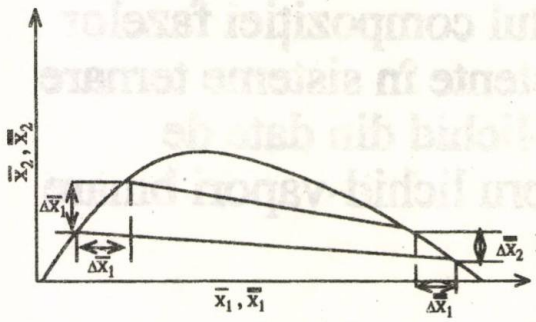


Fig. 1. Estimarea în primă aproximație a incrementilor $\Delta\bar{x}_2, \Delta\bar{\bar{x}}_1, \Delta\bar{\bar{x}}_2$

Exprimând termenii $(\partial \ln a_i) / (\partial x_i)$ ca derivate de ordinul doi ale excesului de energie Gibbs G^E/RT (Qij) și selectând o valoare bine definită pentru $\Delta\bar{x}_1$, se obțin valori pentru $\Delta\bar{\bar{x}}_1$, $\Delta\bar{x}_2$, $\Delta\bar{\bar{x}}_2$. Calculul excesului de energie liberă G^E/RT se poate realiza folosind diverse modele pentru soluții de neelectroliți.

$$\left[\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right] = \frac{1}{x_1} + (1-x_1)Q_{11} - x_2 Q_{12}$$

$$\left[\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right] = (1-x_1)Q_{12} - x_2 Q_{22}$$

$$\left[\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right] = (1-x_1)Q_{12} - x_1 Q_{11}$$

$$\left[\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2}\right] = \frac{1}{x_2} + (1-x_1)Q_{22} - x_1 Q_{12}$$

$$\left[\frac{\partial \ln a_3}{\partial x_1}\right] = -\frac{1}{x_3} - x_1 Q_{11} - x_2 Q_{12}$$

$$\left[\frac{\partial \ln a_3}{\partial x_2}\right] = -\frac{1}{x_3} - x_1 Q_{12} - x_2 Q_{12}$$

În lucrarea de față s-au luat comparativ două modele:RENON - PRAUSNITZ (NRTL, 1968) și GOTHARD(EISMR, 1985).

Pentru NRTL s-au folosit relațiile [3]:

$$\frac{G^E}{RT} = Q - \sum_{k=1}^{N} \frac{x_k C_k}{J_k}$$

unde: $C_k = \sum_{j=1}^{N} x_j \tau_{jk} g_{jk}$

$$J_k = \sum_{j=1}^{N} x_j g_{jk}$$

$$k = 1,2 \ldots N$$

$$g_{ij} = \exp(\alpha_{ij}\tau_{ij})$$

$$\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{ii})/RT$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = 0,3$$

Pentru modelul Gothard [4]:

$$\frac{G^E}{RT} = Q = \frac{1}{4} \ln \frac{n(n-1)}{2}$$

unde: $n = \dfrac{2}{\sum_{i=1}^{N} \dfrac{x_i}{\sum_{j=1}^{N} n_{ij} x_j}}$

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{4} \ln \frac{n(n-1)}{2} - \frac{n(2n-1)}{8(n-1)} \left\{ \frac{1}{\sum_k n_{jk} x_k} - \sum_{j=1}^{N} \frac{n_{jk} x_j x_k}{\left(\sum_j n_{jk} x_k\right)^2} - x_i \left[\sum_{k=1}^{N} \frac{x_k}{\sum_j n_{jk} x_k} - \sum_{j=1}^{N} \frac{n_{jk} x_j x_k}{\left(\sum_k n_{jk} x_k\right)^2} \right] \right\}$$

Tabelul 1

ECHILIBRUL LICHID-LICHID ACETAT DE ETIL (1)--ETANOL (2) APĂ (3) LA TEMPERATURA DE 40 ^{0}C.

	Faza apoasă					
	Acetat de etil		Etanol		Apă	
	% g	Fracţie molară	% g	Fracţie molară	% g	Fracţie molară
1.	5.9	0.013	4.7	0.020	89.4	0.967
2.	6.6	0.015	7.4	0.032	86.	0.953
3.	7.8	0.018	10.3	0.046	81.9	0.936
4.	11.3	0.023	13.6	0.064	75.1	0.908
5.	16.2	0.043	16.7	0.085	67.1	0.872
	Faza organică					
	Acetat de etil		Etanol		Apă	
	% g	Fracţie molară	% g	Fracţie molară	% g	Fracţie molară
1.	92.4	0.760	2.7	0.043	4.9	0.917
2.	87.5	0.668	5.8	0.085	6.7	0.247
3.	81.5	0.593	9.2	0.121	9.3	0.316
4.	72.7	0.432	12.5	0.144	14.8	0.424
5.	62.1	0.312	16.3	0.157	21.6	0.531

Tabelul 2

SISTEMUL ACETAT DE ETIL (1)-ETANOL (2) (t= 40 ^{0}C)

Nr. crt.	x_1 Fracţie molară	y_1 Fracţie molară	P torr
1.	0.060	0.022	136.6
2.	0.044	0.144	150.9
3.	0.084	0.227	163.1
4.	0.187	0.370	183
5.	0.242	0.428	191.9
6.	0.320	0.484	199.7
7.	0.454	0.560	208.3
8.	0.495	0.574	210.2
9.	0.552	0.607	211.8
10.	0.663	0.664	213.2
11.	0.749	0.716	212.1
12.	0.885	0.829	204.6
13.	0.920	0.871	200.6
14.	0.960	0.928	195.3

Aplicație numerică

Pentru exemplificarea procedurii de calcul prezentată s-a ales sistemul ternar acetat de etil- etanol-apă, pentru care există date de echilibru lichid - lichid în literatură [5].

Acestea sunt reprezentate în tabelul 1.

Subsistemele binare, care contribuie la formarea sistemului ternar luat în studiu, sunt:

- acetatul de etil - etanol [5];
- acetat de etil - apă [5];
- etanol - apă [5]..

prezentate în tabelele 2-4

Tabelul 3

SISTEMUL ACETAT DE ETIL (1) APĂ (2) (t = 40 ^{0}C)

Nr. crt.	x_1 Fracție molară	y_1 Fracție molară	P torr
1.	0,0001	0.0038	55.66
2.	0.0002	0.0054	55.84
3.	0.0002	0.0055	55.84
4.	0.9648	0.9022	202.87
5.	0.9746	0.9246	199.59
6.	0.9807	0.9431	197.30
7.	0.9879	0.9649	193.90
8.	0.9942	0.9884	190.50

Tabelul 4

SISTEMUL-ETANOL (1) APĂ (2) (t = 40 ^{0}C)

Nr. crt.	x_1 Fracție molară	y_1 Fracție molară	P torr
1.	0.062	0.374	75.14
2.	0.077	0.406	89.00
3.	0.098	0.450	94.60
4.	0.128	0.488	101.50
5.	0.181	0.543	109.00
6.	0.319	0.598	116.90
7.	0.399	0.628	121.05
8.	0.511	0.676	125.50
9.	0.683	0.746	130.40
10.	0.774	0.809	132.50
11.	0.810	0.829	133.50
12.	0.875	0.879	133.80
13.	0.957	0.956	200.6

Datele de echilibru lichid - vapori binare prezentate au fost reduse la parametrii binari din ecuaţiile pentru coeficienţii de activitate, folosind cele două metode pentru soluţii de neelectroliţi: Renon - Prausnitz (NRTL) şi Gothard (EISMR).

În tabelul 5 sunt prezentaţi parametrii binari astfel obţinuţi.

Tabelul 5

PARAMETRII BINARI REZULTAŢI DIN CORELAREA DATELOR DE ECHILIBRU LICHID- VAPORI BINARE

Sistem	Model			
	NTRL		Gothard	
	$g_{ij}-g_{ii}$	$g_{ji}-g_{jj}$	n_{ij}	n_{ji}
Acetat de etil-Etanol	1803.76	1328.15	2.1186	1.9495
Acetat de etil-Apa	5439.078	7481.851	8.5581	2.4412
Etanol Apa	-213.1606	4614.101	1.6746	2.9960

În tabelele 6 - 7 sunt prezentate date de echilibru lichid - lichid ternare calculate prin procedura prezentată.

Tabelul 6

DATE DE ECHILIBRU LICHID-LICHID CALCULATE CU MODELUL NRTL

	Faza apoasă					
	Acetat de etil		Etanol		Apă	
	% g	Fracţie molară	% g	Fracţie molară	% g	Fracţie molară
1.	7.5	0.0166	3.2	0.0136	89.3	0.967
2.	8.2	0.0185	4.9	0.0211	86.9	0.9602
3.	12.1	0.0290	8.3	0.0380	79.6	0.9329
4.	16.5	0.0431	14.2	0.0710	69.3	0.8854
5.	18.5	0.0496	14.8	0.0758	66.7	0.8744
	Faza organică					
	Acetat de etil		Etanol		Apă	
	% g	Fracţie molară	% g	Fracţie molară	% g	Fracţie molară
1.	91.5	0.7301	2.6	0.0396	5.9	0.2301
2.	85.2	0.6034	5.5	0.0745	9.3	0.3220
3.	81.5	0.5557	8.5	0.1109	10.0	0.3333
4.	71.6	0.4303	14.8	0.1701	13.6	0.3996
5.	62.8	0.4135	14.75	0.1858	12.45	0.4007

Tabelul 7

DATE DE ECHILIBRU LICHID-LICHID CALCULATE CU MODELUL GOTHARD

	Faza apoasă					
	Acetat de etil		Etanol		Apă	
	% g	Fracţie molară	% g	Fracţie molară	% g	Fracţie molară
1.	6.4	0.0140	3.6	0.0152	90.0	0.9708
2.	7.6	0.0173	6.8	0.0296	85.6	0.9531
3.	10.6	0.0252	9.7	0.0442	79.7	0.9286
4.	15.7	0.0406	13.9	0.0688	70.4	0.8906
5.	17.1	0.0456	15.9	0.0811	67.0	0.8733
	Faza organică					
	Acetat de etil		Etanol		Apă	
	% g	Fracţie molară	% g	Fracţie molară	% g	Fracţie molară
1.	90.7	0.7095	2.8	0.0419	6.5	0.2486
2.	84.8	0.6016	6.1	0.0828	9.1	0.3156
3.	82.5	0.5824	8.9	0.1203	8.6	0.2970
4.	72.1	0.4310	13.85	0.1584	14.05	0.4106
5.	62.6	0.3249	17.9	0.1777	19.5	0.4974

Concluzii

Din rezultatele prezentate se observă că se pot calcula date de echilibru lichid - lichid ternare folosind parametrii binari, obţinuţi din reducerea datelor de echilibru lichid - vapori binare, folosind modelele NRTL şi Gothard, iar dintre cele două cu mai mare succes - modelul Gothard.

În general abaterile mari dintre datele calculate şi cele experimentale pot avea drept cauze:

-datele de echilibru lichid - vapori afectate de erori inacceptabile;

- datele de echilibru lichid - vapori nu îndeplinesc condiţiile de consistenţă termodinamică;

- erori de analiză;

În cazul exemplului prezentat, datele de echilibru lichid - vapori au fost supuse procedurii de selectare critică, iar erorile se consideră că s-ar datora analizelor probelor.

Notaţii

R - constanta gazelor;

T- temperatura de lucru;

x, y- fracţia molară în cele două faze;

γ- coeficient de activitate;

i,j - indici asociaţi componenţilor.

Bibliografie

1. FREDENSLUND,A., NICHELSEN, M.L. , şi SÖRENSEN,J.M., 2 - nd Int. Conf. on Phase Equil. and Fluid Properties in the Chem. Ind., Berlin (West), 1980
2. NOVAC, J.P. , MATOUS, J. şi PICK, P., Coll Czech. Chem. Comm., **43**, 1978 p. 681
3. RENON, H., PRAUSNITZ, J.M. , A.J. Ch. E. J., **20**, nr. 2, 1974 p. 253
4. GOTHARD, F.A, Ing. Eng. Chim. Fundam., **24**, nr. 3, 1985 p. 330
5. MERTL, J. , Coll Czech. Chem. Commun., **37**, 1973 p 366.

Intrat în redacţie: 15 I 1992

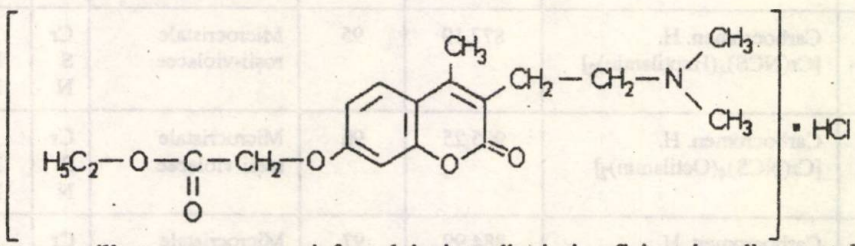
ION GĂNESCU
LIVIU CHIRIGIU
MIHAELA MUREŞEANU

Determinarea carbocromenului cu compuşi analogi sării lui Reinecke

C.Z.: 668.536.1

Some new gravimetric, oxidimetric and spectrometic methods for the determination of Carbocromen as carbocromen-H[Cr(SCN)$_4$(amine)$_2$] (amine=aniline, morpholine, imidazol etc.) have been described. The results were evaluated in a statistical way. The method accuracy is influenced by the nature of the "amine"-ligand.

Carbocromenul (intercordin, β - 3 - (γ -dietilamino-etil)-4-metil-7-carbetoxi-metoxi-cumarină) este unul dintre produsele noi, cu acţiune arterială. El intensifică utilizarea oxigenului de către miocard şi nu are efecte secundare. Carbocromenul clorhidrat este o pulbere albă-cristalină, uşor solubilă în apă, alcool, cloroform şi are următoarea structură chimică:



Acest produs este utilizat pentru tratarea infarctului miocardic şi a insuficienţei cardiace cu tulburări de circulaţie coronariană.

Pentru determinarea cantitativă a Carbocromenului în concentraţie de cel mult 1%, Farmacopeea Română ed. IX-a (Suplimentul din 1981) indică o metodă spectrometrică în care conţinutul de Carbocromen se calculează cu ajutorul relaţiei: E_{324}·2,2 unde valoarea 2,2 reprezintă un factor empiric, ce corespunde la cantitatea de 0,100 g substanţă activă, iar E_{324} este valoarea absorbanţei citită la 324 nm.

Acelaşi supliment al Farmacopeei Române mai indică şi o metodă volumetrică prin care 0,5 g Carbocromen se dizolvă în 50 ml $CHC1_3$, după ce se adaugă 10 ml acetat de mercur şi 0,1 ml galben de metanil în dioxan. Se titrează apoi cu $HC1O_4$ 0,1 N în dioxan până ce indicatorul virează de la galben la roşu-violet. În această metodă 1 ml $HC1O_4$ 0,1 N corespunde la 0,03979g Carbocromen ($C_{20}H_{27}NO_5HC1$) [1].

S-a observat că sarea Reinecke $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ ca şi combinaţiile analoage acesteia de tipul Amină. H[Cr(NCS)$_4$(Amină)$_2$] (Amină = anilină, benzilamină, morfolină, imidazol etc.) precipită clorhidratul de carbocromen sub formă de săruri complexe şi anume:Carbocromen.H[Cr(NCS)$_4$(Amină)$_2$]. Aceste precipitate roşii-violacee sunt greu solubile în apă, dar uşor solubile în alcool, acetonă, DMF, DMS etc. [2].

Partea experimentală

Combinaţiile analoage sării lui Reinecke au fost obţinute prin metoda Gănescu [3 - 6], în urma unor reacţii de substituţie din $K_3[Cr(NCS)_6]$ anhidru şi aminele corespunzătoare fără utilizarea vreunui solvent. În această lucrare s-au folosit analogii sării lui Reinecke cu anilina, morfolina, imidazolul, benzimidazolul, precum şi amine alifatice superioare necunoscute până acum în literatură.

Pentru sinteza acestor săruri complexe de tipul Carbocromen.H[Cr(NCS)$_4$(Amină)$_2$] s-au luat 10 milimoli Carbocromen.HC1 în 100 ml soluţie şi s-au tratat cu un exces de tetratiocianato-cromat (III) 2-2,5% în soluţie hidroalcoolică. Precipitatele roşii-violacee se filtrează la vid, se spală cu apă până ce filtratul curge incolor, apoi se usucă la aer.

Câteva săruri noi de Carbocromen sunt caracterizate şi prezentate în tabelul 1.

Prof. dr. chim. ION GĂNESCU, dr. chim. LIVIU CHIRIGIU şi chim. MIHAELA MUREŞEANU, Universitatea din Craiova. Facultatea de Ştiinţe

Tabelul 1

NOI SĂRURI COMPLEXE DE TIPUL CARBOCROMEN. $H[Cr(NCS)_4(AMINĂ)_2]$

Nr. crt.	Felul combinației	Masa moleculară calculată	Randament, %	Caracteristica microcristalelor	Analiza, %		
					Calculat		Găsit
1.	Carbocromen. H. $[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$	833,91	97	Prisme drepte neuniforme roșii-violacee	Cr S N	6,23 15,38 11,75	6,20 15,30 11,60
2.	Carbocromen. H. $[Cr(NCS)_4(Morfolin)_2]$	821,03	98	Plăcuțe subțiri neuniforme roșii-violacee	Cr S N	6,33 15,63 11,93	6,27 15,54 11,81
3.	Carbocromen. H. $[Cr(NCS)_4(Imidazol)_2]$	782,95	95	Microcristale roșii-violacee	Cr S N	6,64 16,38 16,09	6,59 16,29 15,94
4.	Carbocromen. H. $[Cr(NCS)_4(Hexilamin)_2]$	849,15	94	Microcristale roșii-violacee	Cr S N	6,12 15,10 11,54	6,08 15,00 11,41
5.	Carbocromen. H. $[Cr(NCS)_4(Heptilamin)_2]$	877,19	95	Microcristale roșii-violacee	Cr S N	5,92 14,62 11,17	5,87 14,49 11,04
6.	Carbocromen. H. $[Cr(NCS)_4(Octilamin)_2]$	905,25	96	Microcristale roșii-violacee	Cr S N	5,74 14,16 10,82	5,66 14,07 10,69
7.	Carbocromen. H. $[Cr(NCS)_4(Benztriazol)_2]$	884,99	97	Microcristale roșii-violacee	Cr S N	5,87 14,49 17,40	5,77 14,38 17,29
%Cr ca și Cr_2O_3; %S ca și $BaSO_4$ %N-gazvolumetric							

Studiile termogravimetrice efectuate de autori au relevat faptul că aceste combinații sunt stabilite până la 150 - 200°C și sunt convenabile pentru determinări gravimetrice:

Determinarea gravimetrică a Carbocromenului

Se iau 5-19 mg clorhidrat de carbocromen în 25 - 50 ml soluție și se precipită cu 10 - 15 ml soluție 2 - 2,5%tetratiocianato-cromat (III) în metanol-apă.

Tabelul 2

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A CARBOCROMENULUI SUB FORMĂ DE CARBOCROMEN H $[Cr(NCS)_4(AMINĂ)_2]$

Nr. crt.	Forma de determinare	Nr. determinări	Carbocromen luat, mg	Carbocromen găsit, mg	[S]	t_a	t_b	$t_{n-1,\alpha}$
1.	Carbocromen.H $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$	10	16,3500	16,3502	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,35	0,15	2,26
2.	Carbocromen.H $[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$	10	7,6300	7,6311	$1,7 \cdot 10^{-2}$	0,41	0,02	2,26
3.	Carbocromen.H $[Cr(NCS)_4(Imidazol)_2]$	10	9,8100	9,8086	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,25	1,00	2,26
4.	Carbocromen.H $[Cr(NCS)_4(Benztriazol)_2]$	10	5,4500	5,4480	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,18	0,07	2,26
F_1=0,5300; F_2=0,4339; F_3=0,4616; F_3=0,4083; α=95%								

După o ședere de 10 - 15 min se filtrează precipitatul roșu-violaceu format, se spală cu apă până ce filtratul curge incolor și se usucă la etuvă la 110°C până la pondere constantă. Rezultatele determinărilor sunt prezentate în tabelul 2. Interpretarea acestor rezultate s-a făcut pe baza unui calcul statistic [7] din care a reieșit că metoda nu este afectată de erori sistematice; t_a și t_b fiind cu mult mai mici decât valoarea lui t_{n-1} tabelat.

Determinarea oxidimetrică a Carbocromenului

Determinarea volumetrică indirectă a N-bazelor organice (în cazul de față a Carbocromenului) în prealabil transformate sub formă de săruri de amoniu (N-bază.HCl) devine posibilă dacă acestea se precipită cu un anion simplu sau complex, care fiind reducător se poate oxida cu permanganat, bromat sau iodat după o stoichiometrie cunoscută și reproductibilă în condiții de lucru nu prea pretențioase.

C. Liteanu și V. Rusu au determinat pe cale indirectă (permanganometrică) o serie de cationi după precipitare sub formă de $[M^{II}Py_2](NCS)_2$ unde $M^{II} = Cu^{2+}$, Cd^{2+}, Mn^{2+} etc. și respectiv $[M^{II}Py_4](NCS)_2$ unde $M^{II} = Co^{2+}$ și Ni^{2+} [8, 9].

Ionii complecși de tipul sării lui Reinecke și analogii acesteia, care conțin grupări NCS^- reducătoare față de $KMnO_4$ prezintă unele avantaje și anume:

– formează compuși greu solubili;

– stoichiometria reacției de titrare este foarte avantajoasă, întrucât pentru un mol de NCS^- se consumă 6 echivalenți-gram de MnO_4^-:

$NCS - 6e^- + 4\ H_2O \rightarrow SO_4^{2} + HCN + 7\ H^+$, respectiv

$$5\ NCS^- + 6\ MnO_4^- + 13\ H^+ \rightarrow 6\ Mn^{2+} + 5\ SO_4^{2-} + 5\ HCN + 4\ H_2O \quad (I)$$

Dar determinarea permanganometrică a SCN^- se realizează ușor în mediu de HCl 1,5 - 2N și în prezență de ICl [10]. Pentru indicarea punctului de echivalență se folosește CCl_4. La echivalență are loc decolorarea soluției violete de iod în CCl_4 și colorarea concomitentă a soluției apoase în violet, datorită permanganatului în exces. În acest caz indicarea sfârșitului titrării are loc cu un punct final extras și fără consum de reactiv, deoarece au loc următoarele reacții:

$$NCS^- + 6\ I^+ + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + HCN + 3I_2 + 7\ H^+ \quad \text{(II)- reacție incompletă}$$

$$5\ I_2 + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ \rightarrow 10\ I^+ + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O \quad \text{(III) respectiv}$$

$$5\ NCS^- + 30\ I^+ + 20\ H_2O \rightarrow 5\ SO_4^{2-} + 5\ HCN + 15\ I_2 + 35\ H^+$$

$$15\ I_2 + 6\ MnO_4^- + 48\ H^+ \rightarrow 30\ I^+ + 6\ Mn^{2+} + 24\ H_2O$$

$$5\ NCS^- + 6\ MnO_4^- + 13\ H^+ \rightarrow 6\ Mn^{2+} + 5\ SO_4^{2-} + 5\ HCN + 4\ H_2O \quad (I)$$

În urma reacției (II) apare I_2 care colorează în violet CCl_4 chiar de la început; în urma reacției (III) are loc decolorarea solventului organic, deci virajul indicatorului, adică al iodului, dar fără un consum suplimentar de reactiv ($KMnO_4$ 0,1 N). Sfârșitul titrării se realizează cu ajutorul unui dublu viraj dintre care unul este cu un punct final extras.

În decursul determinărilor efectuate s-a căutat ca la sfârșitul titrării concentrația HCl să rămână de aproximativ 1,7 N. Pentru aceasta se impune ca volumul de HCl concentrat cu $\rho = 1{,}19\ g/cm^3$ necesar unei probe să se calculeze cu relația:

$$V_{HCl} = 1{,}7 \cdot (V_{inițial} + V_{KMnO_4}) / 10{,}4$$

Se știe că HCl concentrat cu $\rho = 1{,}19\ g/cm^3$ este de 12,1 N.

Soluția de ICl se prepară astfel: se iau 1,75 g KIO_3 și 2,77 g KI care se dizolvă în 25 ml apă distilată într-un balon cotat de 100 ml. Se adaugă 20 ml HCl concentrat și 1 ml CCl_4. Se adaugă apoi o soluție 0,025 N de KIO_3 până la decolorarea CCl_4 și se completează cu apă la semn. Reacția de formare a ICl este următoarea:

$$KIO_3 + 2\ KI + 6\ HCl \rightarrow 3\ ICl + 3\ H_2O + 3\ KCl$$

În lucrarea de față s-a realizat determinarea permanganometrică și iodatometrică a Carbocromenului după precipitarea sub formă de Reinecke-at.

Modul de lucru pentru prelucrarea precipitatelor de Carbocromen.H $[Cr(NCS)_4$ (Amină)$_2$ în vederea determinării indirecte a acestui medicament pe cale oxidimetrică

Probele de analizat, ce conțin 3 -30 mg clorhidrat de carbocromen, se precipită cu soluție hidroalcoolică 3% de Reinecke-at. Precipitatul format se filtrează la trompa de vid folosind o pâlnie Büchner cu ϕ de 5 cm și se spală de 3 - 4 ori cu câte 10 ml apă, timp în care filtratul curge incolor.

După spălare se trece precipitatul într-un pahar Berzelius de 500 ml prin spălarea pâlniei cu 10 ml NaOH 5% și 10 ml apă (aceasta constituind volumul inițial din relația V_{HCl}). Se fierbe paharul pe sită la bec până la apariția $Cr(OH)_3$ verde. Se răcește paharul și apoi se adaugă cantitatea de HCl concentrat calculată după relația de mai sus. Se adaugă apoi 5 ml CCl_4 și 10 picături indicator de ICl. Se titrează apoi cu $KMnO_4$ 0,1 N sau KIO_3 0,1 N sub continuă agitare până ce stratul neapos de CCl_4 de culoare violetă se decolorează.

1 ml $KMnO_4$ (KIO_3, $KBrO_3$) 0,1 N este echivalent cu 1,5 mg Carbocromen.

Reacțiile care au loc la titrare sunt următoarele:

$$5\ NCS^- + 6\ MnO_4^- + 13\ H^+ \rightarrow 6\ Mn^{2+} + 5\ SO_4^{2-} + 5\ HCN + 4\ H_2O \text{ respectiv}$$

$$2\ NCS^- + 3\ IO_3^- + 4\ H^+ \rightarrow 2\ SO_4^{2-} + 3\ I^+ + 2\ HCN + H_2O$$

Rezultatele sunt tabelate în tabele 3, 4, și 5.

Tabelul 3

DETERMINAREA PERMANGANOMETRICĂ A CARBOCROMENULUI SUB FORMĂ DE CARBOCROMEN. $H[Cr(NCS)_4(IMIDAZOL)_2]$

Nr. crt.	X Carbocromen, mg, luat	X^2	Y Carbocromen, mg, găsit	Y^2	$X \cdot Y$	$X+Y$	$(X+Y)^2$
1.	1,09	1,1881	1,08	1,1664	1,1772	2,17	4,7089
2.	2,18	4,7524	2,19	4,7961	4,7742	4,37	19,0969
3.	3,27	10,6929	3,28	10,7584	10,7256	6,55	42,9025
4.	5,45	29,7025	5,46	29,8116	29,7570	10,91	119,0281
5.	7,63	58,2169	7,62	58,0644	58,1406	15,25	232,5625
6.	9,81	96,2361	9,83	96,6289	96,4323	19,64	385,7296
7.	13,08	171,0864	13,10	171,6100	171,3480	26,18	685,3924
8.	16,35	267,3225	16,32	266,3424	266,8320	32,67	1067,3290
9.	19,62	384,9444	19,60	384,1600	384,5520	39,22	1538,2080
10.	21,80	475,2400	21,78	474,3684	474,8040	43,58	1899,2160

$\Sigma X = 100,28$ $\Sigma X^2 = 1499,382$ $\Sigma Y = 100,26$ $\Sigma XY = 1493,543$ $\Sigma(X+Y)^2 = 5994,175$

$\Sigma Y^2 = 1497,707$ $\Sigma(X+Y) = 200,54$

$\bar{X} = 10,028$ $\bar{Y} = 10,026$

$$\sqrt{\frac{\sum Y^2}{n} - \bar{Y}^2} = 7,0178 = \sigma_Y \qquad \sqrt{\frac{\sum X^2}{n} - \bar{X}^2} = 7,0269 = \sigma_X$$

$$r = \frac{\left[\frac{1}{n}\sum X \times Y - \bar{X} \times \bar{Y}\right]}{\sigma_X \times \sigma_Y} = 0.9999$$

Verificare: $\Sigma(X+Y)^2 = \Sigma X^2 + \Sigma Y^2 + 2\Sigma XY$ $5994,175 = 1499,382 + 1497,707 + 2 \cdot 1498,543$

Tabelul 4

DETERMINAREA IODATOMETRICĂ A CARBOCROMENULUI SUB FORMĂ DE CARBOCROMEN $H[Cr(NCS)_4(IMIDAZOL)_2]$

Nr. crt.	X Carbocromen, mg, luat	X^2	Y Carbocromen, mg, găsit	Y^2	$X \cdot Y$	$X+Y$	$(X+Y)^2$
1.	3,27	10,6929	3,28	10,7584	10,7526	6,55	42,9025
2.	5,45	29,7025	5,44	29,5936	29,6480	10,89	118,5921
3.	7,63	58,2169	7,59	57,6081	57,9117	15,22	231,6484
4.	9,81	96,2361	9,83	96,6289	96,4323	19,64	385,7296
5.	13,08	171,0864	13,10	171,6100	171,3480	26,18	685,3924
6.	16,35	267,3225	16,38	268,3044	267,8130	32,73	1071,2530
7.	19,62	384,9444	19,6218	385,0150	384,9797	39,2418	1539,9190
8.	21,80	475,2400	21,7800	474,3684	474,8040	43,58	1899,2160
9.	23,98	575,0404	24,0000	576,0000	575,5200	47,98	2302,0800
10.	27,25	742,5625	27,22	740,9283	741,7450	54,47	2966,9810

$\Sigma X = 148,24$ $\Sigma X^2 = 2811,045$ $\Sigma Y = 148,18$ $\Sigma Y^2 = 2810,815$ $\Sigma(X+Y) = 296,4818$

$\Sigma XY = 2810,927$ $\Sigma(X+Y)^2 = 11243,71$

$\bar{X} = 14,824$ $\bar{Y} = 14,82418$ $\sigma_X = 7,8328$ $\sigma_Y = 7,8310$ $r = 0,9997$

Verificare: $11\,243,71 = 2811,045 + 2810,815 + 2 \cdot 2810,927$

Tabelul 5

DETERMINAREA BROMATOMETRICĂ A CARBOCROMENULUI
SUB FORMĂ DE CARBOCROMEN H [$Cr(NCS)_4$ $(ANILIN)_2$]

Nr. crt.	X Carbocromen, mg luat	X^2	Y Carbocromen, mg găsit	Y^2	$X \cdot Y$	$X+Y$	$(X+Y)^2$
1.	3,27	10,6929	3,28	10,7584	10,7256	6,55	42,9025
2.	5,45	29,7025	5,451	29,7134	29,70795	10,901	118,8318
3.	7,63	58,2169	7,62	58,0644	58,1406	15,25	232,5625
4.	9,95	99,0025	9,97	99,4009	99,2015	19,92	396,8064
5.	13,08	171,0864	13,06	170,5636	170,8248	26,14	683,2996
6.	16,35	267,3225	16,37	267,9769	267,6495	32,72	1070,5990
7.	19,62	384,9444	19,64	385,7296	385,3368	39,26	1541,3480
8.	22,89	523,9521	22,87	523,0369	523,4943	45,79	2093,9776
9.	26,16	684,3456	26,19	685,9161	685,1304	52,35	2740,5225
10.	29,43	866,1249	29,41	964,9481	865,5363	58,84	3462,1456

ΣX=153,83 ΣX^2=3095,3906 ΣY^2= 3096,1081 $\Sigma(X+Y)$=307,721

ΣY= 153,861 ΣXY= 3095,748 $\Sigma(X+Y)^2$=12382,9947

$\bar{X}$=15,383 $\bar{Y}$= 15,3861 σ_X= 8,5382 σ_Y= 8,5370 r = 0,9999

Verificare: 12382,9947 = 3095,3906 + 3096,1081+2 · 3095,748

Din datele tabelelor 3,4,5 prelucrate statistic prin metoda regresiei, se obţin la verificare două valori foarte apropiate, ceea ce demonstrează că metoda de determinare a Carbocromenului oxidimeric (permanganometric, iodatometric; bromatometric) este reproductibilă şi exactă, fapt demonstrat şi de valoarea coeficientului de regresie r~1. Metoda oxidimetrică indicată poate fi propusă acelor laboratoare, care se ocupă cu controlul medicamentelor.

Prelucrarea statistică a rezultatelor obţinute s-a făcut folosind metoda regresiei, aşa cum reiese din tabelele anterioare. Valoarea coeficientului de regresie r fiind $\simeq 1$, arată că metoda oxidimetrică (permanganometrică, iodatometrică şi bromatometrică) nu este afectată de erori sistematice, este reproductibilă şi exactă [11, 12].

Determinarea spectrometrică a Carbocromenului sub formă de Carbocromen · H[Cr(NCS)$_4$ (Benztriazol)$_2$]

Se iau 2-30 ml soluţie de clorhidrat de carbocromen şi se precipită cu un mic exces de reactiv sub formă de Carbocromen.H [$Cr(NCS)_4$(Benztriazol)$_2$].

După o şedere de 10-15 min se filtrează printr-un creuzet filtrant G_4, se spală de câteva ori cu câte 10 ml apă până ce filtratul curge incolor. După spălare se dizolvă precipitatul în acetonă. Soluţia roşie-violacee se aduce într-un balon cotat de 50 ml şi se completează cu acetonă până la semn. Se fotometrează la un Spekol Carl Zeiss Jena la 535 - 540 nm folosind un filtru verde. Absorbanţele citite urmează legea Lambert-Beer în domeniul de concentraţie cuprins între 0,0433 mg şi 0,6074 mg clorhidrat de carbocromen. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul 6 şi figura 1.

Tabelul 6

DETERMINAREA SPECTROMETRICĂ A CARBOMENULUI SUB FORMĂ DE CARBOCROMEN $H[Cr(NCS)_4 (BENZTRIAZOL)_2]$

Nr. crt.	Carbocrom. luat (X), mg	Abs. (Y)	Date statistice
1.	2,1695	0,020	$n = 10$
2.	4,3390	0,035	$\bar{X} = 14,19495$ mg
3.	6,5085	0,050	$\bar{Y} = 0,1016$
4.	8,6780	0,065	$\sigma_x = 9,0619$
5.	10,8475	0,080	$\sigma_y = 6,0895 \cdot 10^{-2}$
6.	13,0000	0,093	$r = 0,9999$
7.	18,0000	0,128	$Y = 6,7194 \cdot 10^{-3} \cdot X + 6,2183 \cdot 10^{-3}$
8.	22,0000	0,155	$X = 148,8019 \cdot Y - 0,9233$
9.	26,0340	0,180	$\varepsilon = 121,46$ cm^{-1}mol^{-1}
10.	30,3730	0,210	Domeniul de concentraţie în care se verifică legea Lambert-Beer este cuprins între 0,04339 mg şi 0,60746 mg Carbocromen.

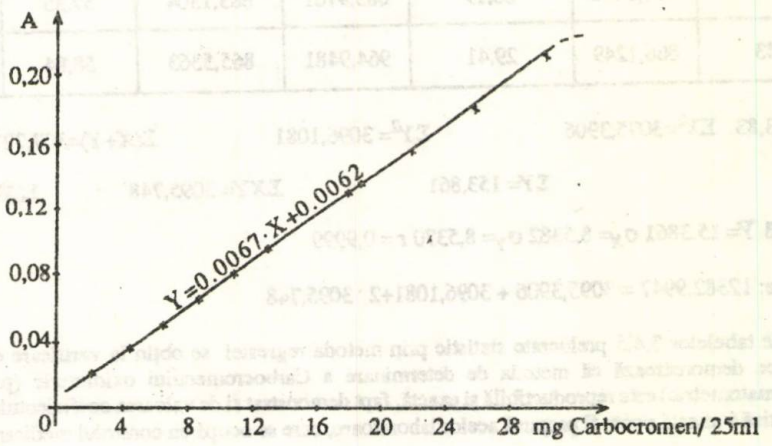


Fig. 1

Datele experimentale au fost prelucrate statistic prin metoda regresiei liniare. Folosind acest mod de lucru s-a trecut şi la determinarea carbocromenului din drajeuri (1 drajeu = 0,075 g clorhidrat de carbocromen). Pentru aceasta se determină mai întâi greutatea a 20 de bucăţi de drajeuri prin cântărire la balanţa analitică, se pulverizează într-un mojar, iar din pulberea obţinută se cântăreşte aproximativ 0,17842 g (care reprezintă greutatea medie a unui drajeu), se aduce într-o capsulă de porţelan peste care se pun 10 ml apă şi se agită timp de 20 -30 min. Se filtrează apoi conţinutul capsulei într-un balon cotat de 100 ml spalând capsula de câteva ori şi aducând de fiecare dată lichidul în balon. Se completează apoi balonul cu apă la semn. Pentru determinarea substanţei active (Carbocromen . HCl) se iau din balonul respectiv 10 ml într-un pahar Berzelius de 50 ml şi se precipită cu reactivul menţionat, se filtrează precipitatul obţinut, se spală şi apoi se dizolvă în acetonă. Soluţia roşie-violacee se aduce într-un balon cotat de 50 ml şi se completează cu acetonă la semn. Se citeşte extincţia la λ = 535 - 540 nm, iar cu ajutorul curbei de calibrare din figura 1 se determină cantitatea de Carbocromen. HCl dintr-un drajeu. Acestă cantitate variază între 0,073 şi 0,075 g substanţă activă/drajeu [10]

Concluzii:

1. S-au obţinut un număr de 7 săruri complexe ale clorhidratului de carbocromen de tipul Carbocromen . $H[Cr(NCS)_4(Amină)_2]$;

2. S-au elaborat metode noi gravimetrice, oxidimetrice şi spectrometrice pentru determinarea Carbocromenului sub forma menţionată.

3. Prelucrarea statistică a rezultatelor prin cele două metode menţionate a relevat faptul că prin utilizarea reactivilor de tipul sării lui Reinecke rezultatele nu sunt afectate de erori sistematice şi sunt suficient de exacte faţă de metoda menţionată în Farmacopeea Română.

Bibliografie

1. xxx Farmacopeea Română, ed. a IX-a (Suplimentul din anul 1981), p. 20
2. GĂNESCU, I., Stud.Univ.Babeş-Bolyai Chem., **12**, 1967, p. 103
3. GĂNESCU, I., VARHELYI, Cs., OPRESCU, D., J.Inorg.Nucl.Chem., **37**, 1975. p. 328
4. GĂNESCU, I., BOROŞ, M., PAPA, I. şi PREDA, M., Z.Anorg.Allg.Chem., **547**, 1987, p. 225
5. ZSACO, J., VARHELYI, Cs., GĂNESCU, I. şi MATE, M., Rev.Roum.Chim., **37**, 1992, p. 187.
6. GĂNESCU, I., PREDA, M. şi PAPA, I., Arch.Pharm., **324**, 1991, p. 321
7. JORDEN, W., Statistical Methode for Chemists, John Wiley & Sons Inc. New York, 1955, p. 40
8. LITEANU, C. şi RUSU, V., Stud.Univ.Babeş-Bolyai Chem., **10**, 1965, p. 99
9. DESMUCH, G. şi JOSIH, M., Z.Anorg., **142**, 1969, p. 275
10. GRECU, I. şi BARBU, S., Farmacia (Buc.), **6**, 1968, p. 327
11. STEINBACH, M., Prelucrarea statistică în medicină şi biologie, Ed. Academiei (Bucureşti), 1961, p. 233
12. BATNER, L. şi POZIN, M., Metode matematice în tehnică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1956, p. 486

Intrat în redacţie: 19 X 1993

Brevete

INHIBITOR DE COROZIUNE PENRU DEZINCRUSTĂRI CHIMICE

Brevet RO nr. 105 981

Int. Cl. [5]: C 23 F 11/04

Invenţia se referă la un inhibitor de coroziune chimică. Inhibitorul este constituit din 5-20 părţi greutate bază Mannich; 10-70 părţi greutate bază Mannich etoxilată cu 8-25 moli oxid de etilenă; 5-30 părţi greutate hexametilen-tetramină; 1-5 părţi greutate nonilfenol etoxilat cu 4 moli oxid de etilenă şi 10-40 părţi apă.

Acest inhibitor are acţiune de umectare a crustei de pe utilaj, de difuzare prin porii crustei şi de formare pe suprafaţa metalică a unui film protector.

Produsul obţinut conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

– se utilizează pentru protecţia anticorozivă a utilajelor supuse procesului de spălare chimică cu soluţie de acid clorhidric sau maleic până la 15% concentraţie;

– este solubil în apă şi soluţii acide.

VALERICĂ DUMITRESCU
NINA DUMITRESCU
ILEANA-CONSTANŢA CAZACU

Utilizarea complecşilor liganzi micşti la determinarea spectrofotometrică a cadmiului

C.Z.: 535.243 / 546.48

Cadmium reacts with 1-phenil-3-methyl-5-oxo-pirazol-(4-azo-1')-2'-benzelsulphonic reagent in the presence of 2,2'-dipiridil or 1,10-phenanthroline to forme mixed-ligand complexes. The complexes are extracted in clorophorm. Characteristics of the complexes and optimum rnge of concentration have been determined.

Combinaţiile formate dintr-un ion central şi doi sau mai mulţi liganzi sunt numite complecşi liganzi micşti. Dacă complexul format are trei componenţi, ionul central şi doi liganzi, se numeşte complex ternar. Introducerea în sistemul binar metal-ligand a celui de al doilea ligand, schimbă structura electronică a ionului central şi simetria moleculei complexului, schimbându-se totodată şi însuşirile fizice şi chimice ale complexului.

Determinarea unor cantităţi mici de cadmiu din diferite produse, necesită cercetarea şi dezvoltarea unor metode sensibile. S-a acordat o atenţie deosebită elaborării unor metode spectrofotometrice în sistem complecşi liganzi-micşti ai cadmiului, fiind cunoscut faptul că pentru cadmiu există mai puţine metode spectrofotometrice de determinare cu sensibilităţi mari.

În practica analitică pentru determinarea cadmiului se folosesc acidul antranilic, acidul chinaldinic, oxina, tioureea pentru determinarea gravimetrică şi ditizona, xilenol oranjul, difenilcarbazida pentru determinarea spectrofotometrică [1].

Sistemele complecşi liganzi-micşti folosite la determinarea cadmiului sunt în general formate din compuşi de asociere extractibili în cloroform sau alţi solvenţi organici [2-6].

În această lucrare s-au folosit ca liganzi 2,2'-dipiridilul, 1,10-fenantrolina şi un derivat azoic al fenil-metil-pirazolonei (1-fenil-3-metil-5-azo-pirazol-(4-azo-1')-2'-benzensulfonic) = Reactivul R_I.

Reactivul R_I a fost sintetizat din reactivii:1-fenil-3-metil-pirazolonă şi acidul ortanilic, prin diazotare. Acest reactiv este solubil în apă la cald şi în alcool etilic sau metilic.

I. Studiul spectrofotometric al reacţiei cadmiului în sistemul Cd^{2+} - 2,2'-dipiridil - reactiv R_I.

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la următoarele aparate: spectrofotometru Specord UV-Vis Carl Zeiss Jena, spectrofotometrul Spekol Carl Zeiss Jena. Măsurătorile de *p*H s-au efectuat la un *p*H-metru MV-84.

În determinări s-au folosit o soluţie de azotat de cadmiu de puritate p.a. cu titru cunoscut. S-au folosit soluţii apoase de reactiv de concentraţie 10^{-3}-10^{-4}M, soluţii tampon acid acetic-acetat de sodiu sau fosfat biacid de potasiu-borax cu diferite valori de *p*H şi soluţie alcoolică de 2,2'-dipiridil cu concentraţia 1% şi $5 \cdot 10^{-3}$M. Extractantul folosit, cloroformul, s-a purificat prin distilare.

Influenţa pH-ului asupra formării complexului ternar

În figura 1 este reprezentată influenţa *p*H-ului asupra absorbţiei optice a complexului ternar Cd^{2+} - 2,2'-dipiridil - R_I. Pentru obţinerea curbei din figura 1, în pâlnii de separare de 50 ml, s-au adăugat: 2 ml soluţie azotat de cadmiu de concentraţie 10^{-4}M, 1ml soluţie 2,2'-dipiridil de concentraţie 1%, 4 ml soluţie tampon de diferite *p*H-uri, 1ml soluţie reactiv R_I de concentraţie 10^{-3}M şi 5ml cloroform. Pâlniile au fost agitate timp de un minut şi apoi s-a determinat absorbanţa faţă de o soluţie martor preparată în acelaşi mod, dar fără să conţină ionul de cadmiu. Citirile s-au efectuat la lungimea de undă de 400 nm. Din această figură se observă că absorbţia optică are valoare constantă în intervalul de *p*H=7-9. În determinările ulterioare s-a lucrat la *p*H=8,2, folosindu-se soluţii tampon fosfat biacid de potasiu-borax.

Dr. chim. VALARICĂ DUMITRESCU, dr. chim. NINA DUMITRESCU,
chim. ILEANA-CONSTANŢA CAZACU, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie

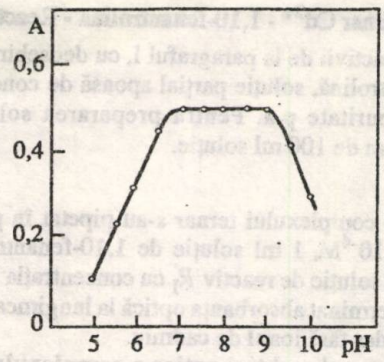


Fig.1. Influenţa *p*H-ului asupra absorbţiei optice a complexului Cd^{2+} - 2,2'-dipiridil - R_I

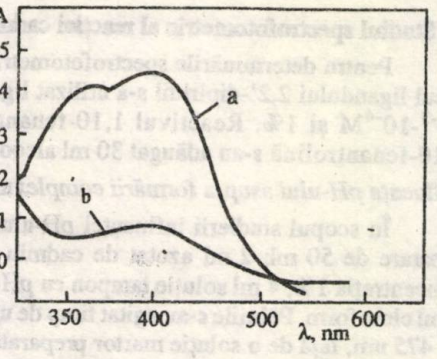


Fig.2. Dependenţa absorbţiei optice de lungimea de undă: *(a)* - spectrul complexului ternar faţă de martor; *(b)* - spectrul martorului (2,2'-dipiridil+R_I) faţă de cloroform

Dependenţa absorbţiei optice de lungimea de undă

Pentru obţinerea spectrului complexului ternar Cd^{2+} - 2,2'-dipiridil - R_I, s-au adăugat într-o pâlnie de separare 2 ml soluţie azotat de cadmiu de concentraţie 10^{-4}M, 1ml soluţie 2,2'-dipiridil de concentraţie 1%, 1 ml soluţie reactiv R_I cu concentraţia 10^{-3}M, 4 ml soluţie tampon fosfat biacid de potasiu-borax cu *p*H=8,2 şi 5 ml cloroform. Proba s-a agitat timp de un minut. Într-o altă pâlnie s-a preparat în mod analog o probă martor, care nu conţine ionul Cd^{2+}. Spectrul probei martor s-a trasat în prezenţă de cloroform.

În figura 2 sunt prezentate spectrele de absorbţie ale complexului ternar Cd^{2+} - 2,2'-dipiridil - reactiv-R_I faţă de o soluţie martor (curba a) şi a reactivului faţă de cloroform (curba b). Din figură se observă existenţa a două maxime de absorbţie la 400 nm şi 360 nm. Maximul de la 400 nm este bine conturat. Această lungime de undă a fost folosită ulterior în determinările cadmiului.

S-a încercat şi extracţia complexului binar Cd^{2+} - R_I la aceeaşi valoare de *p*H a mediului apos şi s-a constatat că nu se extrage în cloroform.

Complexul ternar format este stabil în timp.

Variaţia absorbţiei optice în funcţie de concentraţia Cd^{2+}

Verificarea legii Lambert -Beer s-a efectuat la lungimea de undă de 400 nm şi *p*H=8,2. Pentru trasarea curbei de etalonare s-au pipetat volume variabile de soluţie, ce conţin cadmiu cu concentraţia 10^{-4}M, 4 ml soluţie tampon fosfat biacid de potasiu-borax, 1 ml soluţie 2,2'-dipiridil cu concentraţia 1%, 1 ml soluţie reactiv R_I cu concentraţia 10^{-3}M şi 5 ml cloroform. După agitare timp de un minut s-au citit valorile absorbţiilor optice, faţă de o soluţie martor. Absorbţia optică variază direct proporţional cu concentraţia ionilor de cadmiu în intervalul 0,45-0,50 µg Cd^{2+}/ml.

Valoarea coeficientului molar de absorbţie la lungimea de undă de 400 nm, corespunzător maximului de absorbţie este ε_M^{400nm}=12 000 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Citirile absorbanţelor s-au făcut în cuva de 1,00 cm.

Determinarea compoziţiei sistemului ternar Cd^{2+} - 2,2'-dipiridil - Reactiv R_I

Compoziţia complexului a fost determinată cu ajutorul seriilor izomolare ale lui Job, aplicate la sisteme ternare, menţinând constant şi în exces unul dintre liganzi.

Pentru determinări s-a lucrat cu soluţii izomolare de cadmiu şi reactiv R_I cu concentraţia 10^{-3}M, în exces de 2,2'-dipiridil, având concentraţia constantă de 1% (0,5ml) şi 5ml soluţie tampon fosfat biacid de potasiu-borax cu *p*H=8,2. Complexul s-a extras în 5 ml cloroform. Măsurătorile s-au făcut faţă de soluţii martor. Din datele obţinute rezultă un raport de combinare Cd^{2+}: Reactiv R_I=1:2.

Determinarea raportului de combinare Cd^{2+}: 2,2'-dipiridil s-a efectuat cu soluţii izomolare cu concentraţia $5 \cdot 10^{-3}$M din ambii componenţi şi exces de reactiv R_I. Complexul ternar s-a extras în cloroform. Determinările au fost făcute la lungimea de undă de 400 nm şi *p*H=8,2. Raportul de combinare Cd^{2+}: 2,2'-dipiridil este 1:2.

Pentru complexul format se sugerează structura unui compus de asociere cu formula:

$[Cd(2,2'\text{-dipiridil})_2]^{2+}(\text{Reactiv}R_I)^{2-}$.

Studiul interferenţelor diferiţilor ioni

S-a studiat interferenţa ionilor: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}. S-a constatat că în determinări interferă ionii de cobalt, nichel, mangan, zinc, fier (II) şi cupru, elemente care formează cu 2,2'-dipiridilul combinaţii complexe. Faptul că ionul Pb^{2+} nu interferă permite determinarea ionului Cd^{2+} din sărurile de azotat de plumb.

II. Studiul spectrofotometric al reacţiei cadmiului în sistem ternar Cd^{2+} - 1,10-fenantrolină - Reactiv R_I

Pentru determinările spectrofotometrice s-au folosit reactivii de la paragraful I, cu deosebirea că, în locul ligandului 2,2'-dipiridil s-a utilizat ligandul 1,10-fenantrolină, soluţie parţial apoasă de concentraţie 10^{-3}-10^{-4}M şi 1%. Reactivul 1,10-fenantrolină este de puritate p.a. Pentru prepararea soluţiei de 1,10-fenantrolină s-au adăugat 30 ml alcool etilic la un volum de 100 ml soluţie.

Influenţa pH-ului asupra formării complexului ternar

În scopul studierii influenţei *p*H-ului asupra formării complexului ternar s-au pipetat în pâlnii de separare de 50 ml: 2 ml azotat de cadmiu cu concentraţia 10^{-4}M, 1 ml soluţie de 1,10-fenantrolină cu concentraţia 1%, 4 ml soluţie tampon cu *p*H-uri diferite, 1 ml soluţie de reactiv R_I cu concentraţia 10^{-3}M şi 5 ml cloroform. Pâlniile s-au agitat timp de un minut şi s-a determinat absorbanţa optică la lungimea de undă de 475 nm, faţă de o soluţie martor preparată în acelaşi mod dar fără ionul de cadmiu.

În figura 3 este reprezentată influenţa *p*H-ului asupra absorbţiei optice a complexului ternar Cd^{2+} - 1,10-fenantrolină - Reactivul R_I.

Absorbţia optică are valoare constantă în intervalul de *p*H=6-9. Pentru determinările ulterioare s-a folosit o soluţie tampon fosfat biacid de potasiu-borax cu *p*H=6,5.

Dependenţa absorbţiei optice de lungimea de undă

În figura 4 sunt reprezentate spectrele de absorbţie ale complexului ternar Cd^{2+} - 1,10-fenantrolină -reactiv-R_I, faţă de soluţia martor (curba *a*) şi a reactivului faţă de cloroform (curba *b*). Din această figură se observă existenţa unui maxim de absorbţie la lungimea de undă de 400 nm.

Pentru a se obţine spectrul complexului ternar Cd^{2+} - 1,10-fena-ntrolină-reactiv-R_I, într-o pâlnie de separare s-au adăugat: 1,5 ml soluţie de azotat de cadmiu cu concentraţia 10^{-4}M, 1 ml soluţie de 1,10-fenantrolină cu concentraţia 1%, 4 ml soluţie tampon de fosfat biacid de potasiu-borax cu *p*H=6,5, 1 ml reactiv R_I cu concentraţia 10^{-3}M şi 4 ml cloroform. Proba s-a agitat timp de un minut. Spectrul probei martor a fost obţinut faţă de cloroform.

Variaţia absorbţiei optice în funcţie de concentraţia ionului cadmiu

Pentru verificarea legii Lambert-Beer, determinările spectrofotometrice s-au efectuat la lungimile de undă de 400 şi 440 nm, în prezenţă de soluţie de tampon cu *p*H=6,5. Pentru trasarea curbelor de etalonare s-au folosit volume variabile din soluţia de ioni de cadmiu cu concentraţia 10^{-4}M, 4 ml soluţie tampon de fosfat biacid de potasiu-borax cu *p*H=6,5 , 1 ml soluţie de 1,10-fenantrolină cu concentraţia 1%, 1 ml soluţie de reativ R_I cu concentraţia 10^{-3}M şi 5 ml cloroform. Valorile absorbţiei optice s-au citit faţă de o soluţie martor, utilizând cuve de 1 cm. Probele s-au agitat un minut şi s-au determinat după 5 min.

Din figura 5 se observă că absorbţia optică este direct proporţională cu concentraţia în intervalul 0,22-9,00 µg Cd^{2+}/ml la lungimea de undă de 440 nm. Valoarea coeficientului molar de absorbţie este ε_M^{440nm}=16 600 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Valoarea coeficientului molar de absorbţie la lungimea de undă de 400 nm corespunzătoare maximului de absorbţie este ε_M^{400nm}= 39 000 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Comparând cele două sisteme ternare se remarcă o sensibilitate mai mare pentru complexul Cd^{2+} - 1,10-fenantrolină-reactiv R_I.

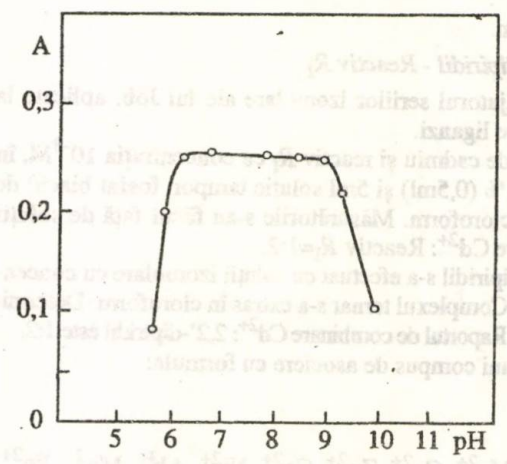


Fig.3. Influenţa *p*H-ului asupra absorbţiei optice a complexului ternar Cd^{2+} - 1,10-fenantrolină - R_I

Determinarea compoziţiei sistemului ternar Cd^{2+} - 1,10-fenantrolină-reactiv-R_I

Compoziţia complexului Cd^{2+} - 1,10-fenantrolină-reactiv-R_I a fost determinată prin metoda seriilor izomolare a lui Job, aplicată la sisteme ternare, menţinându-se constant şi în exces unul dintre liganzi. Pentru determinări s-a lucrat cu soluţii izomolare de cadmiu şi reactiv R_I cu concentraţia10^{-3}M, în exces de 1,10-fenantrolină, la care concentraţia a fost păstrată constantă. S-a adăugat 1ml 1,10-fenantrolină cu concentraţia 1%, *p*H-ul s-a menţinut constant la valoarea 6,5 , adăugându-se 4 ml soluţie tampon de fosfat biacid de potasiu-borax.

Complexul s-a extras în 5 ml cloroform şi s-a agitat timp de un minut. Măsurătorile s-au făcut la lungimea de undă de 440 nm, faţă de soluţii martor. Raportul de combinare Cd^{2+}: reactiv-R_I este 1:2.

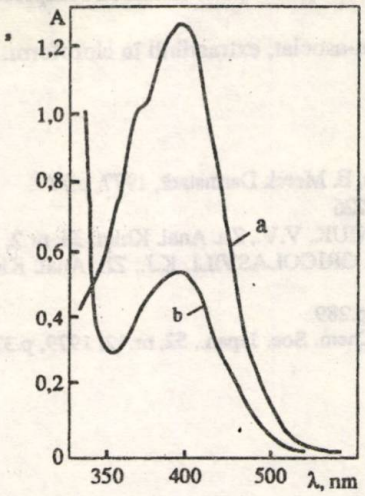


Fig.4. Dependența absorbției optice de lungimea de undă pentru complexul ternar Cd^{2+} - 1,10-fenantrolină - R_I:
(a) - spectrul complexului ternar față de martor;
(b) - spectrul reactivului față de cloroform

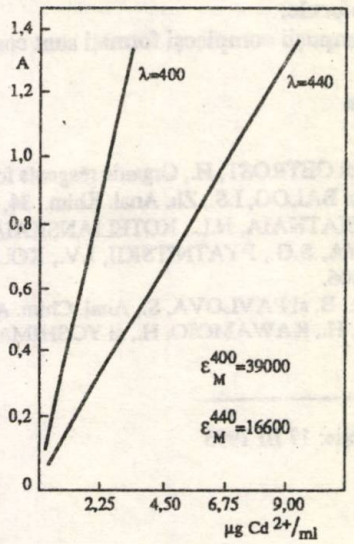


Fig. 5. Variația absorbției optice în funcție de concentrația cadmiului pentru sistemul ternar Cd^{2+}-1,10-fenantrolină-R_I

Tabelul 1

sistem	ligand	*p*H	λ_{maxim}	domeniu de concentrație $MgCd^{+2}$/ml	$\varepsilon_M^{\lambda max}$	raport Cd:L:R
I	L_I	8,2	400	0,45 - 4,5	12500	1: 2: 2
II	L_{II}	6,5	400	0.,22 - 9,0	39000	1: 2: 2

Pentru determinarea raportului de combinare Cd^{2+}: 1.10-fenan-trolină s-a lucrat cu soluții izomolare de concentrație 10^{-3}M din ambii componenți și exces constant de reactiv R_I de concentrație $5 \cdot 10^{-3}$M. Raportul de combinare Cd^{2+}: 1,10-fenantrolină s-a găsit 1:2.

Pentru compusul format se propune structura:

$[Cd(1,10\text{-fenantrolină})_2]^{2+}$ (reactiv $R_I)_2^{2-}$ corespunzătoare unui complex de tip ion asociat.

Studiul interferențelor diferiților ioni

S-a studiat interferența ionilor: Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}.

S-a constatat că în determinări interferă ionii de cupru, zinc, cobalt, nichel, mangan, fier bivalent, elemente care formează cu 1,10-fenantrolină combinații complexe. Celelalte elemente nu interferă.

Date comparative pentru cele două sisteme studiate

Datele cele mai importante privind studiul sistemelor ternare ale cadmiului cu reactivul R_I în prezența liganzilor 2,2'-dipiridil (L_I) sau 1,10-fenatrolină(L_{II}) sunt trecute în tabelul 1.

Concluzii

Din datele prezentate în tabelul 1 se pot desprinde următoarele concluzii:

- Complecșii ternari ai cadmiului cu reactivul R_I și liganzii L_I și L_{II} se formează în mediu slab acid și bazic;
- Lungimile de undă ale maximelor de absorbție sunt identice în ambele sisteme ternare (400 nm); complecșii formați au culoare galbenă și absorb în domeniul ultraviolet apropiat și vizibil;
- Legea Lambert-Beer este verificată în ambele sisteme într-un domeniu larg de concentrații;
- Sistemul Cd^{2+} - 1,10-fenantrolină-reactiv R_I are sensibilitate mai mare comparativ cu sistemul Cd^{2+} - 2,2'-dipiridil -reactiv-R_I;

- În ambele sisteme, atât liganzii L_I și L_{II}, cât și reactivul participă la formarea complecșilor ternari cu două molecule;
- Compușii complecși formați sunt compuși de tip ion-asociat, extractibili în cloroform.

Bibliografie

1. FREIS, J. și GETROST, H., Organic reagents for tracea analysis, E. Merck Darmstadt, 1977, p.77
2. KIS, P.P. și BALOG, I.S., Zh. Anal. Khim., **34**, nr.12, 1979, p.3226
3. SESTIDESIATNAIA, N.L., KOTELIANSKAIA, L.I. și SEMENIUK, V.V., Zh. Anal. Khim. **33**, nr.2, 1978, p.303
4. MAMULYA, S.G., PYATNITSKII, I.V., KOLOMIET, L.L. și GRIGOLASVILI, K.J., Zh. Anal. Kim., **35**, nr.7, 1980, p.1306.
5. MONOVA, B. și PAVLOVA, S., Anal. Chim. Acta, **123**, 1981, p.289
6. AKAIWA, H., KAWAMOIO, H., și YOSHIMATSU, E., Bull. Chem. Soc. Japan., **52**, nr.12, 1979, p.3718

Intrat în redacție: 17 III 1993

recenzii

GH. MARCU, **Chimia modernă a elementelor metalice**, Editura Tehnică, București, 1993, 500 p.

Marile progrese înregistrate de știință și tehnică la acest sfârșit de mileniu, au afectat nemijlocit și cunoștințele din domeniul chimiei elementelor metalice. Pentru pătrunderea mai intimă a fenomenelor, tratarea și explicarea pe baze moderne a structurii și proprietăților fizico-chimice ale elementelor metalice și compușilor lor, este necesară formarea de cadre de specialitate cu înaltă calificare, capabile să dezvolte și să orienteze în continuare cunoștințele acumulate în acest domeniu. Încercând să răspundă acestor deziderate și să contribuie la formarea și informarea specialiștilor referitor la actualul stadiu de dezvoltare a științei în acest domeniu, lucrarea la care ne referim, tratează de pe poziții moderne, cele mai importante aspecte ale chimiei metalelor în strânsă corelare cu cele mai recente cunoștințe de chimie analitică, fizică, de cristalografie și de chimia cropului solid.

Structurată pe 25 de capitole, care tratează la nivel superior cele mai importante aspecte legate de structura proprietăților fizico-chimice ale elementelor metalice și ale compușilor lor, ea cuprinde trei secțiuni distincte: o parte generală, discutarea metalelor; pe blocuri de elemente și clase de combinații.

În prima secțiune, după o caracterizare generală a metalelor, se tratează răspândirea lor în scoarța terestră, metodele de obținere și purificare, structura și proprietățile optice, mecanice, fizice și chimice. O atenție deosebită s-a acordat coroziunii, capacității de a forma aliaje și combinații coordinative, precum și studiul structurii, magnetismului și proprietăților fizice ale substanțelor în stare solidă.

Secțiunea a doua, tratează metalele pe blocuri de elemente (s, p, d, f) din punct de vedere al structurii electronice, al proprietăților fizice și chimice, întrebuințărilor și combinațiilor în diferite stări de oxidare.

Secțiunea a treia cuprinde tratarea sintetică și comparativă a principalelor clase de combinații ale metalelor după tipuri structurale, proprietăți fizico-chimice și întebuințări.

Un capitol aparte abordează unele clase speciale de compuși coordinativi de mare interes teoretic și practic, iar un altul este rezervat unor produse de sinteză fină anorganică cu implicații în cercetările de vârf ale chimiei și ale altor domenii de activitate.

După conținutul și nivelul materialului cercetat, cartea se adresează inginerilor chimiști și chimiștilor din industrie, cercetătorilor din institutele de cercetare și laboratoarele chimice, metalurgice, miniere, doctoranzilor, studenților de la facultățile de chimie și tehnologie chimică, precum și cadrelor didactice din învățământul superior și liceal.

FLORIAN TOLEA

NICOLETA TEODORESCU

Grosimea optimă a peretelui cilindrului maşinii de extrudere

II.Inerţia termică şi rezistenţa mecanică

C.Z.: 678. 05

The paper presents a calculus method for the optimum wall thickness of the extruder barrel taking into account the thermal inertia and the mechanical strength(with the circular stifness, pre-analized).

În lucrearea [1]s-a prezentat problema determinării grosimii minime necesare a peretelui cilindrului maşinii de extrudere obţinându-se relaţia de dimensionare din condiţia de rigiditate circulară a cilindrului. În continuare se abordează această problemă din punct de vedere al inerţiei şi al rezistenţei mecanice.

Inerţia termică a cilindrului

Sistemul de încălzire a cilindrului realizează menţinerea temperaturii constante, între anumite limite, în timp. Se ia în consideraţie cilindrul încălzit cu manşeta electrică de încălzire. Numărul de zone de încălzire poate fi 4 sau 5.

În figura 1 se observă variaţia în timp a temperaturii cilindrului, determinată atât de sistemul automat de reglare, cât şi datorită variaţiei cantităţii de căldură preluate de polimer. În timpul de funcţionare t_f a încălzirii (de alimentare cu curent electric a manşetei) căldura cedată va fi în parte înmagazinată în peretele cilindrului aceasta suferind o modificare a temperaturii sale cu ΔT_C şi în parte de materialul polimeric, care îşi va modifica temperatura cu cantitate ΔT_p (fig. 3); în timpul în care este întreruptă funcţionarea încălzirii, t-t_f o parte din căldura înmagazinată în peretele cilindrului se va pierde prin convecţie şi radiaţie către exterior şi o parte va fi preluată de polimer care trebuie să-şi modifice temperatura cu aceeaşi valoare ΔT_p, pentru a nu modifica variaţia temperaturii materialului în lungul melcului (stabilită din calculul de proces).

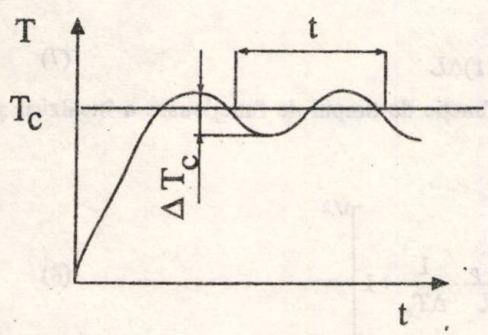


Fig. 1. Variaţia în timp a temperaturii la suprafaţa interioară a cilindrului

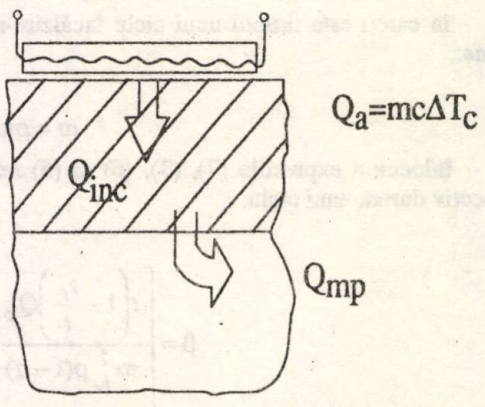


Fig. 2. Preluarea de către material a variaţiei cantităţii de căldură a cilindrului

Dr. ing. NICOLETA TEODORESCU, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea Inginerie Mecanică

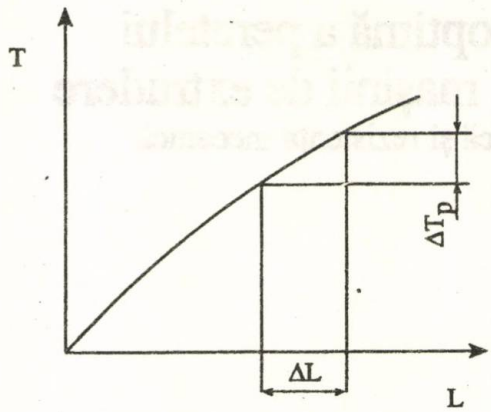


Fig. 3 Variația temperaturii materialului polimeric în lungul cilindrului

În timpul de funcționare a încălzirii se poate deci scrie relația (fig. 2):

$$Q_{inc} = Q_a + Q_{mp} \tag{1}$$

în care Q_{inc} este cantitatea de căldură care provine de la manșeta de încălzire și se poate scrie sub forma:

$$Q_{inc} = \eta_{th} \cdot UIt_f \tag{2}$$

în care: η_{th} este randamentul termic al încălzirii cu manșetele de încălzire electrice: *U*-tensiunea, V; *I*-intensitatea curentului, A; Q_a este cantitatea de căldură acumulată în peretele cilindrului și are expresia:

$$Q_a = mc_c \cdot \Delta T_c, \tag{3}$$

în care: *m* este masa zonei cilindrice; *c*-căldura specifică a materialului cilindrului; ΔT_C - creșterea temperaturii cilindrului pe perioada de funcționare a încălzirii (fig. 1); Q_{mp} - cantitatea de căldură preluată de polimer și are expresia:

$$Q_{mp} = Q_g \cdot c_p \cdot \Delta T_p \cdot t_f \tag{4}$$

în care: Q_g este debitul masic de material polimeric; c_p căldura specifică, la temperatura medie, a polimerului în acea zonă; ΔT_p -creșterea temperaturii polimerului în lungul zonei de lungime ΔL.

În timpul în care încălzirea funcționează se poate scrie bilanțul termic:

$$(1-a)Q_{ac} = Q'_{mp} \tag{5}$$

în care: *a* este un coeficient care arată cât la sută din căldura acumulată în cilindru în timpul funcționării încălzirii se pierde prin radiație și convecție (pe durata nefuncționării încălzirii, *a* poate lua valori cuprinse între 0,01 și 0,1); Q_{ac} are expresia dată de relația (3); Q'_{mp} este cantitate de căldură preluată de polimer în timpul întreruperii funcționării încălzirii,

$$Q'_{mp} = Q_g \cdot c_p \cdot \Delta T_p \cdot (t - t_f) \tag{6}$$

în care; *t* este timpul unui ciclu încălzire-răcire. Masa unei zone cilindrice se poate exprima sub forma:

$$m = \rho\pi r_{i,c}^2(\beta^2 - 1)\Delta L \tag{7}$$

înlocuind expresiile (7), (3), (6) în (5) rezultă β funcție de timpul de funcționare a încălzirii și respectiv durata unui ciclu:

$$\beta = \left[\frac{t\left(1 - \frac{t_f}{t}\right)Q_g}{\pi r_{i,c}^2 \rho(1-a)} \cdot \frac{c_p}{c} \cdot \frac{\Delta T_p}{\Delta L} \cdot \frac{1}{\Delta T_c} + 1 \right]^{1/2}. \tag{8}$$

Dacă debitul de material polimeric, Q_g, crește, iar grosimea cilindrului este mică, durata *t* a ciclului de variație a temperaturii va scade și ca urmare crește frecvența ciclului respectiv. De aceea, pentru a avea un sistem cât mai stabil din punct de vedere termic se impune o valoare minimă pentru durata unui ciclu de variație a temperaturii, t_{min}, căruia îi corespunde frecvența maximă a ciclului de variație a temperaturii $f_{c,\,max}$.

În aceste condiții se obține din relația (8) valoarea minimă a lui β determinată din condiția de inerție termică, respectiv de durata minimă a ciclului de variație a temperaturii: înlocuind t_{min} în relația (8) se obține:

$$\beta''_{min} = \beta(t_{min}) \qquad (9)$$

Abordarea problemei dimensionării peretelui cilindric în modul prezentat a neglijat creșterea temperaturii polimerului ca urmare a căldurii degajate prin frecare viscoasă, respectiv se ia în considerație cazul cel mai dezavantajos din punct de vedere al inerției termice.

Exemplu de calcul

Se consideră date:
A-t_f/t=0,5; c_p=3kJ/kg/K; ΔTp/ΔL=100 grd/m; Q_g=100kg/h; ΔT_c=2grd; c=0,5 kJ/kgK;
ρ =7850/kg/m^3; a=0,1;
Din relațiile (8) și respectiv (9) rezultă β''_{min} funcție de t_{min}; rezultatele fiind prezentate în tabelul 1A

Tabelul 1A

DIMENSIONAREA DIN CONDIȚIA DE INERȚIE TERMICĂ(relația 9)

t_{min}, s	10	15	20	30
β''_{min}	1,7567	2,03	2,27	2,694
s, mm	23	31	38	51

B. Din setul de date inițiale se modifică: raza cilindrului și debitul, respectiv $r_{i,c}$=150 mm; Q_g= 500 kg/h (s-a considerat creșterea liniară a debitului cu diametrul) și Q_g=890 kg/h (pentru variație de tipul $Q_g \sim D^{1,36}$). Rezultatele pentru β''_{min} în acest caz, sunt trecute în tabelul 1B.

Tabelul 1B

DIMENSIONAREA DIN CONDIȚIA DE INERȚIE TERMICĂ(relația 9)

Q_g, kg/h	500				890			
t_{min}, s	10	15	20	30	10	15	20	30
β''_{min}	1.19	1.274	1.35	1.5	1.32	1.45	1.57	1.8
s, mm	29	41	53	75	48	68	86	119,5

Se observă că la cilindrii de diametru mai mare când se obțin debite mai mari de material polimeric, β''_{min} scade, deoarece crește $r_{i,c}$, dar grosimea de perete, s, crește la aceeași valoare a lui t_{min}. Grosimile de perete necesare din condiții de inerție termică sunt mult mai mari decât cele obținute din condiția de rigiditate [1].

Dacă grosimea peretelui cilindrului este determinată (din calculul la presiunea interioară sau pentru o mașină existentă, de exemplu, deci valoarea lui β este cunoscută, se poate face un calcul de verificare, din punct de vedere al stabilității sistemului de încălzire a cilindrului, respectiv se poate determina durata cilclului de variație a temperaturii,

$$t = \frac{(1-a)\rho\pi \cdot r_{i,c}^2(\beta^2-1)}{(1-k_t)Q_g} \cdot \frac{c}{c_p} \cdot \left(\frac{\Delta L}{\Delta T_p}\right)\Delta T_c \qquad (10)$$

în care s-a notat k_t=t_f/t (coeficient de conectare).

Exemplu de calcul

Sunt date:

$$\rho = 7850 kg/m^3; c = 0,5 \text{ kJ/kg grd}; c_p = 3 \text{ kJ/kg grd}$$

$$\frac{\Delta L}{\Delta T_p} = \frac{1}{100}\frac{m}{grd}; \Delta T_C = 2grd; k_t = 0,5; a = 0,1$$

Tabelul 2A

CORELAȚIA DEBIT-DIAMETRU $Q_g \sim D^{1,3}$

D, mm	30	45	60	90	110	125	200	250	275	300	350	400
Q_g, kg/h	40	70	100	170	228	270	500	690	790	890	1100	1300

Tabelul 2B

CORELAȚIA DEBIT-DIAMETRU $Q_g \sim D^{1,3}$

D, mm	30	45	60	90	110	125	200	250	275	300	350	400
Q_g, kg/h	50	100	160	320	450	565	1250	1800	2150	2500	3250	4000

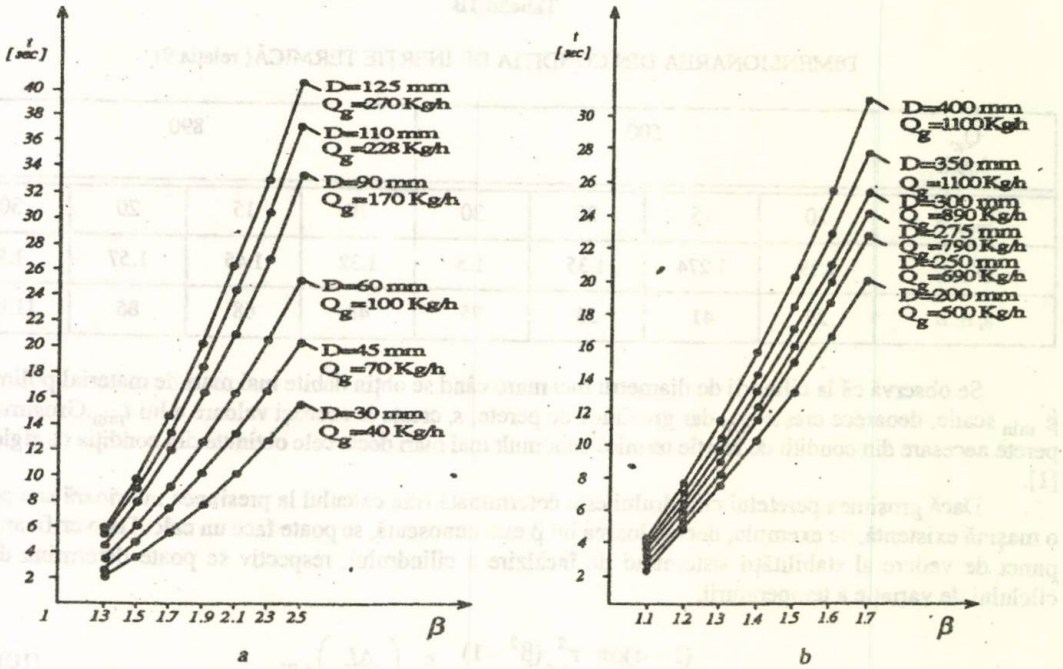


Fig. 4. Durata ciclului de variație a temperaturii funcție de β (relația 10)

a -pentru D=30-125 mm și Q_g=40-270 Kg/h;

b - pentru D=200-400 mm și Q_g=500-1100 Kg/h

Se calculează durata ciclului de variaţie a temperaturii, t, pentru cilindrii de diferite raze, la diferite debite; se consideră o variaţie neliniară a debitului cu diametrul cilindrului, de forma $Q_g \sim D^{1,3}$. Rezultă în acest mod capacităţi medii spre mari de prelucrare. Având în vedere faptul că unele materiale polimerice ca PEID, de exemplu, nu se prelucrează încă la debite foarte ridicate, calculul la debitele astfel stabilite, devin de interes în special în cazul prelucrării acestor materiale polimerice (tabelul 2A).

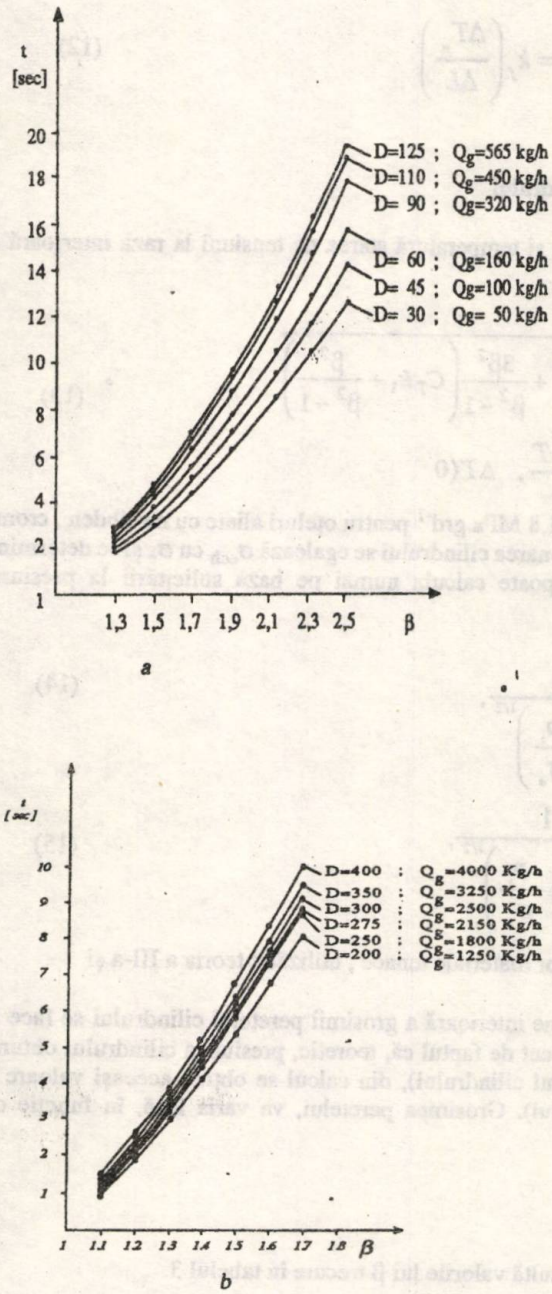


Fig. 5. Durata ciclului de variaţie a temperaturii funcţie de β (relaţia 10)
a -pentru D=30-125 mm şi Q_g=50-565 kg/h;
b - pentru D=200-400 mm şi Q_g=1250-4000 kg/h

În figurile 4a şi 4b sunt prezentate curbele de variaţie t (β). Din curbele de variaţie t (β) se observă că la valori mici ale lui β, durata ciclului de variaţie a temperaturii este mult mai scurtă. Pentru aceeaşi valoare a lui t valoarea lui β scade cu creşterea razei interioare a cilindrului (grosimea peretelui cilindrului însă $s=r_{i,c}$ (β-1) va creşte).Datorită tendinţei de creştere mai accentuată a debitelor se poate utiliza o corelaţie de forma $Q_g \sim D^{1,7}$ [2,3], corelaţie observată la maşinile de extrudere cele mai perfecţionate, de asemenea datorită faptului că în general o maşină nu este proiectată pentru un singur tip de material polimeric s-a analizat şi cazul obţinerii unor debite foarte mari la prelucrarea prin extrudere a materialelor polimerice (tabelul 2B).

În figurile 5a şi 5b sunt prezentate curbele de variaţie t(β) din care se observă, comparativ cu precedentele, obţinerea unor timpi mai scurţi ai duratei ciclului de variaţie a temperaturii. Desigur datorită performanţelor din ce în ce mai ridicate, şi a bunei fiabilităţi a regulatoarelor de temperatură, care pot funcţiona practic la un număr nelimitat de cicluri, durata minimă a unui ciclu, care trebuie impusă, poate fi foarte scurtă (este raţional însă să fie de ordinul zecilor de secunde nu mai mică). Evident datorită neglijării creşterii temperaturii materialului polimeric, ca urmare a disipării viscoase, valorile obţinute pentru β sunt mai mari, iar valorile obţinute pentru t, (durata ciclului), sunt mai mici. Pentru un calcul exact în relaţiile (8)şi (10) se introduce în loc de termopanta totală $\Delta T_p / \Delta L$, termopanta datorită încălzirii din exterior $(\Delta T_p / \Delta L)_{inc.}$

Admiţând o anumită valoare a raportului $t_f/t = k_t$ se poate determina din relaţia (2) UI - puterea minimă necesară a manşetei de încălzire electrice, utilizând relaţia (11):

$$UI = \frac{\left(\frac{\Delta T_p}{\Delta L}\right) \cdot \Delta L \cdot c_p \left[1 + k_t (1-a)\right] Q_g (1-k_t)}{\eta_{th} (1-a) k_t}$$

Dacă în relaţia (11) se ia ΔL egal cu unitatea, rezultă că se obţine puterea pe unitatea de lungime a cilindrului, se observă ca UI nu depinde de grosimea cilindrului, depinde însă de termopantă, debit, căldura specifică a materialului polimeric, randamentul termic,coeficient de conectare k_t.

Relaţia (11) este valabilă numai în cazul în care efectul autogen este neglijabil; în caz contrar, ecuaţia de bilanţ trebuie să conţină şi termenul corespunzător căldurii disipate prin frecare viscoasă. Din punct de vedere al dimensionării cilindrului, neglijarea termenului disipativ este o situaţie acoperitoare; respectiv durata reală a ciclului de variaţie a temperaturii va fi mai mare decât cea calculată, fapt favorabil pentru stabilirea regimului termic.

În cazul în care termenul disipativ nu este neglijabil (şi aceasta se întâmplă la prelucrarea materialelor polimerice cu viscozitate mare, cu atât mai pronunţat cu cât diametrul cilindrului şi debitul cresc), puterea necesară pentru încălzire se determină înlocuind în relaţia (11) $\Delta T_p / \Delta L$ cu $(\Delta T_p/ \Delta L)_{inc}$ respectiv cu termopanta materialului polimeric datorită încălzirii din exterior. În lucrarea [4] se calculează separat temperatura datorită încălzirii din exterior şi termopanta datorită frecării interne. Se poate deci scrie:

$$\left(\frac{\Delta T_p}{\Delta L}\right)_{inc} = k_f \left(\frac{\Delta T_p}{\Delta L}\right) \tag{12}$$

în care k_f este un coeficient subunitar.

Solicitarea la presiune interioară şi temperatura cilindrului

Ca urmare a solicitării la presiune interioară şi temperatură starea de tensiuni la raza interioară a cilindrului este dată de relaţia [5]:

$$\left(\frac{\sigma_{ech}}{P_1}\right)_{r=r_{if}} = \sqrt{\left(C_T k_1\right)^2 + \frac{3\beta^2}{\beta^2-1}\left(C_T k_1 + \frac{\beta^2}{\beta^2-1}\right)} \tag{13}$$

în care: $C_T = \frac{m \cdot \Delta T}{P_1}$, $\Delta T \langle 0$

pentru încălzire de la exterior a corpului; m=1,8 MPa.grd^{-1} pentru oţeluri aliate cu molibden , crom-molibden; $K_1=1/(\ln \beta) -2\beta^2/(\beta^2-1)$. Pentru dimensionarea cilindrului se egalează σ_{ech} cu σ_a şi se determină β'''_{min}. Neglijând efectul temperaturii, β'''_{min} se poate calcula numai pe baza solicitării la presiune interioară, utilizând relaţia [5];

$$\beta = \frac{1}{\left(1-2\frac{p_i}{\sigma_a}\right)^{1/2}}, \tag{14}$$

$$\beta = \frac{1}{\left(1-\sqrt{3}\cdot\frac{p_i}{\sigma_a}\right)^{1/2}}, \tag{15}$$

în cazul utilizării pentru construcţia cilindrului a unor materiale tenace , utilizând teoria a III-a şi respectiv a IV de rezistenţă.

Datorită faptului că dimensionarea la presiune interioară a grosimii peretelui cilindrului se face la presiune de lucru maximă (~ 50 MPa [6] independent de faptul că, teoretic, presiunea cilindrului obturat poate rezulta mai mare (şi independent de diametrul cilindrului), din calcul se obţine aceeaşi valoare β (pentru orice valoare a razei interioare a cilindrului). Grosimea peretelui, va varia însă, în funcţie de valoarea razei interioare a cilindrului.

Exemplu de calcul

Considerând p_i=50 MPa şi $\sigma_a{}^T$=300 MPa rezultă valorile lui β trecute în tabelul 3.

Tabelul 3

DIMENSIONAREA DIN SOLICITAREA LA PRESIUNE INTERIOARĂ

	rel. 14	rel. 15
β'''	1,225	1,185

Dacă alegem valoarea lui β cea mai mare $\beta = 1,225$, putem utiliza relaţia (13) pentru calculul de verificare. Se consideră $\Delta T=5$ grd , şi se obţine $(\sigma_{ech})_{r=ri,c}=342,2$ MPa $>\sigma_a^T$.

Se măreşte β, se ia $\beta = 1,25$ rezultă $(\sigma_{ech}) = 328$ MPa pt $\beta = 1,3 \rightarrow (\sigma_{ech}) = 300,8$ MPa - σ_a^T, pentru $\beta - 1,31(\sigma_{ech})_{ri,c} < \sigma_a^T$ (datorită faptului că din relaţia (13) nu poate fi explicitat β, această relaţie se utilizează numai la verificare, dându-i o anumită creştere valorii lui β în cazul în care $\sigma_{ech}>\sigma_a^T$).

Din calculele efectuate pentru un cilindru având $r_{ic}=45$ mm se observă că:

$\beta'_{min} \leq 1,05$;

$\beta''_{min} = 1,7$ pentru debite moderate (170 kg/h)

2,3 pentru debite mari (320 kg/ h)

$\beta'''_{min} = 1,31$

Rezultă că în acest caz valoarea lui β trebuie determinată din condiţii de inerţie termică.

Pentru $r_{ic} =0,150$ m se observă că:

$\beta'_{min} \leq 1,115$;

$\beta''_{min} = 1,7$ pentru debite mari (2500 kg/h)

1,3 pentru debite moderate (890 kg/h)

$\beta'''_{min} = 1,31$;

Rezultă că, dacă în acest caz maşina este proiectată pentru debite moderate, valoarea lui β trebuie determinată din condiţii de presiune interioară; dacă maşina se proiectează pentru debite foarte mari, β trebuie determinat tot din condiţia de stabilitate termică ca şi în cazul precedent. (Astăzi există însă tendinţa tot mai accentuată a creşterii debitului maşinilor de extrudere). Condiţia de rigiditate nu este, însă, în nici un caz restrictivă.

Concluzii

Grosimea optimă a peretelui cilindrului maşinii de extrudere se obţine din considerente de rigiditate cilindrică, inerţie termică şi rezistenţă mecanică, aşa cum s-a arătat în lucrarea de faţă, în precedenta [1], precum şi în lucrarea [7].

Criteriul determinant se constată a fi diferit în funcţie de diametrul produsului extrudat şi/sau valoarea debitului pentru care este proiectată maşina (aşa cum se poate observa din exemplele de calcul). Din expresia dedusă pentru determinarea valorii maxime admisibile a jocului radial la vârful spirei melcului (pe baza debitului de scăpări) se pot trage concluzii importante în ceea ce priveşte precizia dimensională necesară la realizarea cilindrului şi melcului şi anume:

a) abaterea de la concentricitate a melcului este foarte importantă, conducând în cazul trecerii de la melc perfect centrat la melc ce atinge suprafaţa cilindrului, la variaţii ale jocului admisibil cu ± 35%;

b) de asemenea se impun condiţii mai severe (toleranţe mai strânse) la capătul melcului unde viscozitatea topiturii este cea mai mică, ele nefiind însă obligatorii pe restul lungimii acestuia, lucru nesemnalat până acum în literatură.

Bibliografie

1. TEODORESCU, N., Rev. Chim. (Bucureşti), **45**, nr. 2, 1994, p. 142
2. SCHENKEL, G., Kunststoffe, **69**, nr. 10, 1979, p. 688
3. JINESCU, V.V., Mat. Plast.,**21**, nr. 3, 1984, p. 160
4. JINESCU, V.V. şi RENERT, M., Mat. Plast, **7**, nr. 8, 1970, p. 395
5. JINESCU, V.V., Calculul şi construcţia utilajului chimic, petrochimic şi de rafinării, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983
6. RENERT, M., Calculul şi construcţia utilajului chimic, vol. II, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971, p. 556
7. TEODORESCU, N., Teza de doctorat, IPB, 1992

Intrat în redacţie:28 XII 1993

MARIA NICOLA
TEODORA BADEA

Comportarea la coroziune a unor metale în alcooli impurificați

I. Impurificator acid formic

C.Z.: 620.193.28

This paper presents some studies on zinc, copper and steel corrosion behaviour in methanol and ethanol impurified with formic acid (0.01-0.2 mole/l concentration), using both the gravimetric and kinetic method of Tafel slopes intersection (the polarization curves were traced in a potentiostatic regime). The corrosion rate grows with the HCOOH concentration. Under identical HCOOOH concentration conditions, the corrosion rate is smaller in ethanol. Under the most agressive conditions (i.e. 0.2 mole/l HCOOH), copper is stable in both alcohols, while zinc and steel are stable only in C_2H_5OH.

Posibilitatea utilizării alcoolilor primari drept înlocuitori ai combustibililor convenționali (hidrocarburi, cărbune etc) se discută tot mai mult în ultima vreme, o problemă de larg interes constituind-o folosirea acestora pentru propulsarea autovehicolelor [1-2].

Având în vedere deosebirile chimice dintre hidrocarburi și alcooli, problemele de coroziune sunt mult mai intense pentru cei din urmă. Datorită imiscibilității cu apa, problemele de coroziune a metalelor în hidrocarburi sunt de regulă minore. Dimpotrivă, în alcooli coroziunea devine însemnată datorită miscibilității totale a acestora atât cu apa, cât și cu soluții de săruri anorganice.

De regulă, în condiții practice, combustibilii pe bază de metanol sau etanol pot conține mici cantități de acid formic sau acetic, produși proveniți fie din procesul de producere a alcoolilor, fie dintr-o oxidare parțială a acestora în procesul "arderii" lor. Coroziunea diferitelor metale și aliaje este determinată atât de concentrația de acid formic sau acetic, cât și de conținutul de apă din alcooli [3]. Un rol însemnat în comportare la coroziune îl joacă de asemenea și lungimea catenei alcoolului [4].

Scopul acestei lucrări îl constituie studiul comportării la coroziune a zincului, cuprului și oțelului în alcool metilic și etilic impurificați cu acid formic.

Într-o lucrare ulterioară se va prezenta comportarea metalelor menționate în alcooli impurificați cu acid acetic.

Metoda experimentală

Experiențele au fost efectuate pe probe de zinc (99,9 %), cupru (99,8 %) și oțel (C-0,1 %; Si-0,3 %; Mn-0,5 %) prelucrate în prealabil prin lustruire cu hârtie de șmirghel 3/0, degresate cu sodă calcinată și spălate cu apă distilată.

Soluțiile au fost preparate cu substanțe p.a. Conținutul de apă din alcooli a fost de sub 0,01 % în CH_3OH și sub 0,03 % C_2H_5OH.

Concentrația de HCOOH a variat între 0,01 și 0,2 moli/1.

Compozițiile soluțiilor utilizate sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA SOLUȚIILOR STUDIATE (CONCENTRAȚIE HCOOH ÎN MOLI / L)

Soluția	1	2	3	4	5	6	7	8
HCOOH CH_3OH	0,01	0,05	0,1	0,2	-	-	-	-
HCOOH C_2H_5OH	-	-	-	-	0,01	0,05	0,1	0,2

Dr. ing. MARIA NICOLA, dr. ing. TEODORA BADEA, Universitatea Politehnica București.
Facultatea de Chimie Industrială

Determinările au fost efectuate la temperatura camerei.

S-a determinat viteza de coroziune folozind atît metoda gravimetrică, cât şi metoda cinetică a curbelor de polarizaţie.

Determinările gravimetrice au fost efectuate pe probe de dimensiuni 2 cm x 4 cm, suspendate câte patru într-un volum de 600 cm^3 soluţie. Variaţiile de masă s-au determinat la intervale de 24, 48, 72 şi 96 h. Viteza de coroziune s-a calculat ca medie pentru două probe paralele. Produşii de coroziune au fost îndepărtaţi cu soluţie 10 % citrat de amoniu. Pentru evitarea evaporării soluţiilor probele au fost expuse în vase de sticlă acoperite ermetic.

Determinările cinetice au fost efectuate prin trasarea curbelor de polarizaţie în regim potenţiostatic, folosind un potenţiostat tip Radelkis OH-405, pe electrozi cu suprafaţa de 0,2 cm^2, prelucraţi în modul descris mai sus. Celula de polarizaţie, compartimentată, a avut drept contraelectrod un electrod de platină lucioasă cu suprafaţa de 2 cm^2. Măsurătorile de potenţial au fost realizate în raport cu electrodul de calomel structurat (ECS). Curbele de polarizaţie au fost trasate prin puncte, timpul de menţinere a potenţialului la o valoare impusă fiind de 5 min. S-au folosit trepte de potenţial de 40 mV.

Trasate de coordonate semilogaritmic, E-log i, curbele de polarizaţie au permis determinarea curentului de coroziune, folosind metoda extrapolării pantelor Tafel.

Rezultate şi discuţii

Măsurători gravimetrice

CH_3OH + HCOOH

Vitezele de coroziune (indicatori gravimetrici, în g/m^2 h) determinate pe probe din Zn, Cu, oţel în soluţii de metanol impurificat cu acid formic sunt prezentate în tabelul 2.

Se observă o comportare diferită a celor trei metale: zincul şi oţelul îşi micşorează viteza de coroziune în timp, pe când cuprul prezintă o creştere a acesteia. Variaţia cea mai mare a vitezelor de coroziune se obţine pentru primele 24 h, după care practic toate metalele se corodează cu viteză constantă. Zincul şi oţelul prezintă viteze de coroziune apropiate ca ordin de mărime, pe când pentru cupru aceasta este de 2-3 ori mai mică (la începutul procesului chiar de 8-9 ori mai mică).

Tabelul 2

INDICATORII GRAVIMETRICI (g/m^2.h) PENTRU COROZIUNEA ÎN SOLUŢIA CH_3OH+HCOOH

Metal	24 h	48 h	72 h	96 h
	CH_3OH pur			
Zn	0,123	0,104	0,095	0,09
Cu	0,01	0,012	0,0125	0,0125
Oţel	0,1	0,089	0,08	0,079
	CH_3OH+HCOOH 0,01 moli/l			
Zn	1,551	1,186	1,143	1,131
Cu	0,172	0,331	0,442	0,482
Oţel	1,331	1,171	1,157	1,097
	CH_3OH+HCOOH 0,05 moli/l			
Zn	2,242	1,701	1,401	1,390
Cu	0,322	0,665	0,765	0,801
Oţel	1,785	1,545	1,201	1,172
	CH_3OH+HCOOH 0,1 moli/l			
Zn	2,420	1,921	1,462	1,443
Cu	0,387	0,740	0,853	0,885
Oţel	2,345	1,485	1,385	1,250
	CH_3OH+HCOOH 0,2 moli/l			
Zn	2,670	2,320	1,987	1,892
Cu	0,452	0,972	1,075	1,09
Oţel	2,576	2,063	1,883	1,802

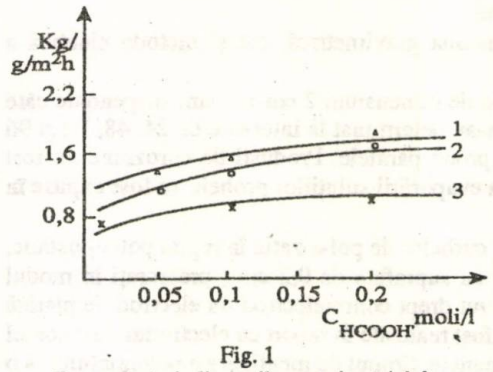


Fig. 1
Dependența indicatorilor gravimetrici de concentrația HCOOH, la coroziunea în CH_3OH.
1-Zn; *2*-Cu; *3*-oțel.

Desfășurarea procesului de coroziune cu viteză constantă (după circa 24-48 h) pledează pentru formarea în procesul de coroziune a unor compuși de tipul $M(OCH_3)_2$ care acoperă suprafața metalică.

Acești produși, în absența HCOOH, conferă chiar o ușoară protecție metalului, fapt semnalat și de Barás [5]. Prezența HCOOH împiedică formarea produșilor amintiți, producând dizolvarea lor, fapt justificat de creșterea sensibilă a vitezei de coroziune. În comparație cu alcoolul neimpurificat viteza de coroziune în prezența HCOOH crește cu un ordin de mărime (tabel 2). Intensificarea coroziunii este de asemenea remarcată și la creșterea concentrației de acid. În figura 1 este reprezentată variația indicatorilor gravimetrici (după 96 h). cu concentrația HCOOH în alcoolul metilic, din care se observă că pentru toate cele trei metale viteza de coroziune este maximă la o concentrație de 0,2 moli/l în acid formic.

C_2H_5OH + HCOOH

Rezultatele măsurătorilor gravimetrice privind coroziunea Zn, Cu, oțel în alcool etilic impurificat cu acid formic sunt prezentate în tabelul 3.

Se observă o scădere a indicatorilor gravimetrici în timp, pentru toate cele trei metale, valorile acestora fiind în general mai mici decât pentru soluțiile de metanol. Și în aceste condiții produșii de tipul $M(OC_2H_5)_2$ semnalați la coroziunea în alcool pur [5] sunt distruși de HCOOH, efectul fiind o creștere sensibilă a vitezei de coroziune, în comparație cu alcoolul pur. Ca și în cazul anterior, procesul de coroziune se stabilizează după circa 24-48 h.

Tabelul 3
INDICATORII GRAVIMETRICI (g/ m^2.h) PENTRU COROZIUNEA ÎN SOLUȚIA C_2H_5OH

Metal	24 h	48 h	72 h	96 h
	C_2H_5OH pur			
Zn	0,05	0,041	0,035	0,034
Cu	0,02	0,012	0,01	0,01
Oțel	0,03	0,015	0,01	0,01
C_2H_5OH+HCOOH 0,01 moli/l				
Zn	0,271	0,192	0,182	0,180
Cu	0,254	0,145	0,140	0,138
Oțel	0,267	0,166	0,153	0,145
C_2H_5OH+HCOOH 0,05 moli/l				
Zn	0,352	0,264	0,255	0,250
Cu	0,308	0,191	0,185	0,180
Oțel	0,315	0,194	0,180	0,172
C_2H_5OH+HCOOH 0,1 moli/l				
Zn	0,408	0,273	0,266	0,260
Cu	0,372	0,273	0,260	0,253
Oțel	0,502	0,212	0,205	0,200
C_2H_5OH+HCOOH 0,2 moli/l				
Zn	0,583	0,390	0,364	0,355
Cu	0,509	0,328	0,316	0,305
Oțel	0,641	0,382	0,302	0,290

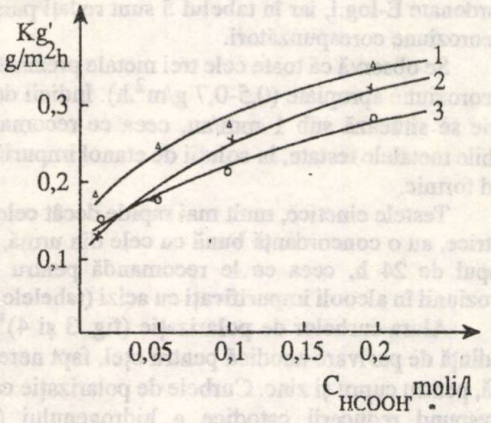


Fig. 2
Dependența indicatorilor gravimetrici de concentrația HCOOH, la coroziunea în C_2H_5OH.
1-Zn; *2*-Cu; *3*-oțel.

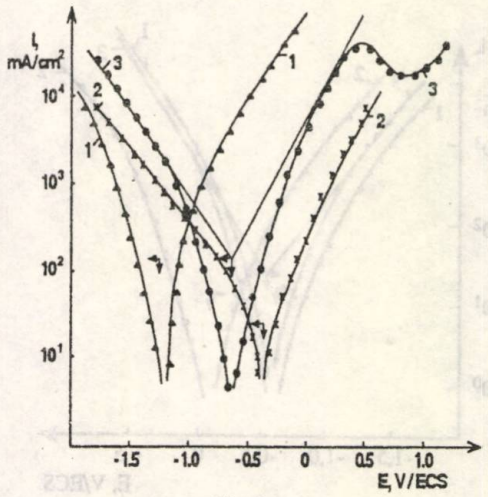


Fig. 3
Curbe de polarizație, *E*-log.i, în soluția CH_3OH+HCOOH0,2 moli/l.
1-Zn; *2*-Cu; *3*-oțel.

În condiții similare coroziunea metalelor testate în C_2H_5OH în comparație cu CH_3OH este mai puțin intensă (tabelele 2 și 3). Comportarea poate fi explicată printr-o stabilizare mai mare a compușilor de tipul $M(OC_2H_5)_2$ în comparație cu $M(OCH_3)_2$, datorită lungimii mai mari a catenei alcoolului etilic față de a alcoolului metilic.

Creșterea concentrației de HCOOH în C_2H_5OH duce, ca și în cazul anterior, la intensificarea procesului de coroziune, fapt justificat de agresivitatea mai accentuată a acidului.

Coroziunea cea mai accentuată se obține, și în acest caz, tot pentru o concentrație de 0,2 moli/l HCOOH (fig. 2).

Măsurători cinetice

Pentru condițiile cele mai agresive, corespunzătoare unei concentrații de 0,2 moli/l acid formic, au fost efectuate curbe de polarizație în vederea determinării curentului de coroziune (prin extrapolarea pantelor Tafel). Pe baza curentului de coroziune determinat astfel, s-a calculat indicatorul gravimetric, K_g ($K_g=K_e \cdot i_{cor}$, unde K_g= echivalentul electrochimic al metalului) și indicele de penetrație p ($p=K_g 876/\gamma$, mm/an), unde γ=greutatea specifică a metalului, în g/cm^3. Valorile indicelui de penetrație, p, au permis stabilirea grupei de rezistență la coroziune a metalelor, în condițiile date.

Pentru soluția CH_3OH+HCOOH0,2 moli/l în figura 3 sunt prezentate curbele de polarizație anodică și catodică; în coordonate semilogaritmice *E*-log. *i*, pentru cele trei metale, iar în tabelul 4 sunt redați parametrii de coroziune corespunzători, în care: E_{cor} – reprezintă potențial de coroziune (raportat la ECS); i_{cor} – curentul de coroziune; $K_{g(c)}$ – indicator gravimetric (din date cinetice); $K_{g(g)}$ – indicator gravimetric (din date gravimetrice – după 24 h); p – indice de penetrație.

Se observă o creștere a curentului de coroziune în ordinea cupru < oțel < zinc, cuprul prezentând o valoare cu un ordin de mărime mai mic față de celelalte două. Cuprul prezintă de asemenea un indice de penetrație de circa 0,4 mm/an, fapt ce-l recomandă ca metal stabil la coroziune în condițiile date. Zincul și oțelul sunt însă relativ stabile în aceleași condiții.

Tabelul 4

PARAMETRII PROCESULUI DE COROZIUNE ÎN SOLUȚIA CH_3OH+HCOOH 0.2 MOLI/ L (DATE CINETICE)

Metal	E_{cor}, V/ECS	i_{cor}, mA/ cm^2	$K_{g(c)}$, g/ m^2.h	$K_{g(g)}$, g/ m^2.h	p, mm/ an
Zn	-1,200	225,8	2,53	2,67	3,10
Cu	-0,350	35,5	0,42	0,452	0,41
Oțel	-0,620	236,5	2,46	2,576	2,74

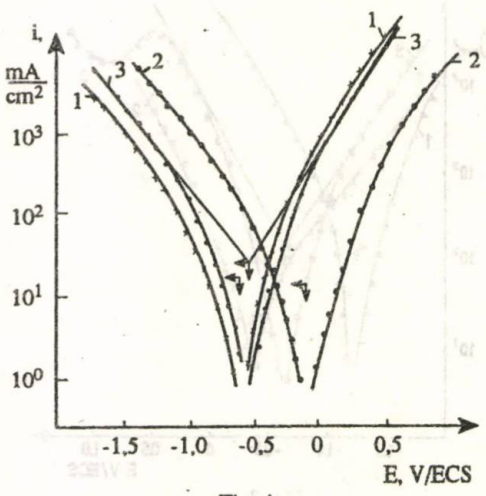


Fig. 4
Curbe de polarizație, *E*-log.i, în soluția C_2H_5OH +HCOOH 0,2 moli/l.
1-Zn; *2*-Cu; *3*-oțel.

Pentru soluția C_2H_5OH+HCOOH 0,2 moli/l în figura 4 sunt prezentate curbele de polarizație, în coordonate E-log.i, iar în tabelul 5 sunt redați parametrii de coroziune corespunzători.

Se observă că toate cele trei metale prezintă viteze de coroziune apropiate (0,5-0,7 g/m^2.h). Indicii de penetrație se situează sub 1 mm/an, ceea ce recomandă ca stabile metalele testate, în soluții de etanol impurificat cu acid formic.

Testele cinetice, mult mai rapide decât cele gravimetrice, au o concordanță bună cu cele din urmă, pentru timpul de 24 h, ceea ce le recomandă pentru studiul coroziunii în alcooli impurificați cu acizi (tabelele 4 și 5).

Alura curbelor de polarizație (fig. 3 și 4) arată o tendință de pasivare anodică pentru oțel, fapt neremarcat însă, pentru cupru și zinc. Curbele de polarizație catodică corespund reducerii catodice a hidrogenului (reacția catodică a procesului de coroziune).

Extrapolarea pantelor Tafel s-a făcut între curba catodică și prima porțiune a curbei anodice (corespunzătoare dizolvării metalice).

Tabelul 5
PARAMETRII PROCESULUI DE COROZIUNE ÎN SOLUȚIA C_2H_5OH+HCOOH0,2 MOLI/L (DATE CINETICE)

Metal	E_{cor}, V/ECS	i_{cor}, mA/cm^2	$K_{g(c)}$, g/m^2.h	$K_{g(g)}$, g/m^2.h	p, mm/an
Zn	-0,580	48,3	0,542	0,583	0,66
Cu	-0,100	42,5	0,501	0,509	0,49
Oțel	-0,550	62,5	0,650	0,641	0,72

Concluzii

1. Viteza de coroziune a zincului, cuprului și oțelului este mai mare în CH_3OH și C_2H_5OH impurificați cu HCOOH față de coroziunea în alcooli puri.
2. Viteza de coroziune crește cu creșterea concentrației HCOOH, în ambii alcooli.
3. La concentrații identice de HCOOH, viteza de coroziune în C_2H_5OH este mai mică decât în CH_3OH.
4. În condițiile cele mai agresive (HCOOH 0,2 moli/l), cuprul este stabil atât în metanol cât și în etanol, pe când zincul și oțelul prezintă stabilitate la coroziune numai în alcool etilic.
5. Pentru testarea comportării la coroziune a metalelor în alcooli impurificați cu HCOOH metoda cinetică a intersecției pantelor Tafel este recomandată ca exactă și rapidă.

Bibliografie

1. ONICIU, L., Pile de combustie, Ed. Științifică, 1971
2. MENRAD, H. și KORIG, Alkoholkraftstoffe, Springer, New York, 1982
3. KROPP, G. și SCHONBORN, A., Vehet. Korros., **36**, 1985, p.561
4. E. HEITZ, Adv. Corros. Sci. Tech, **4**, 1974, p.149
5. BANAS, J., SCHULTZE, K.G. și HEITZ, J., Electrochem. Soc., **133**, 1986, p.253
6. LECHNER, U., NOBLAUCH, K.,și HEITZ, E., Electrochem. Acta, **32**, 1987, p.901

Intrat în redacție: 6 VIII 1993.

scurte comunicări

ION ION, ALINA CATRINEL ION, LUMINIŢA BARBU

Determinarea aluminiului din soluţii de tetracloroaluminat de cupru (I) în toluen

Separarea oxidului de carbon dintr-un flux gazos cu compoziţie complexă se poate realiza printr-o reacţie cu sarea bimetalică $CuAlCl_4$ dizolvată în toluen, procedeul fiind denumit COSORB [1-3]. Eficienţa absorbţiei depinde de raportul Cu^+ (ion.g/l)Al^{3+} (ion. g/l). Acesta variază în timp, ceea ce impune determinarea frecventă a acestui parametru.

Acestă lucrare descrie o metodă volumetrică de dozare a aluminiului din solventul COSORB. Complexul $CuAlCl_4$ este descompus prin reacţie cu acid azotic şi clorură de amoniu. Componenţii organici se extrag în clorură de metilen. Ulterior din faza apoasă se determină aluminiul. Cuprul este mascat prin adaos de urotropină, iar reacţia de formare a complexului aluminiului cu EDTA se accelerează prin încălzire până la temperatura de fierbere [4]. Din cauza reacţiei lente dintre aluminiu şi EDTA se adaugă reactiv în exces. Apoi se titrează excesul de EDTA cu un alt ion metalic în prezenţa unui indicator corespunzător. Dintre ionii metalici, ce pot fi utilizaţi în acest scop şi indicatorii adecvaţi, se menţionează: zinc cu xilenol orange sau ditizonă ca indicator [5]; thoriu cu roşu de alizarină [6];, plumb cu PAR [7]; cupru cu violet de pirocatechină [8].

În metoda propusă s-a optat pentru folosirea sulfatului de zinc la titrarea excesului de EDTA în prezenţă de xilenol orange. Ulterior se decomplexează aluminiul prin adaos de fluorură de amoniu sau fluorură de sodiu, rezultând în soluţie cantitatea de EDTA, care a fost legată în complexul cu aluminiu. EDTA pus în liberatate se titrează cu o soluţie de sulfat de zinc în prezenţă de xilenol orange.

Partea experimentală

Reactivi

Toţi reactivi utilizaţi au fost de puritate analitică.

Soluţie de complexare: 80g urotropină, 14g EDTA, 12g $(NH_4)_2HPO_4$ se dizolvă în apă distilată şi se aduc la balon cotat de 1000 ml.

Soluţie de fluorură de amoniu 20%;

Soluţie de sulfat de zinc 0,1M;

Soluţie apoasă de xilenol orange 0,5%;

Soluţie saturată de clorură de amoniu;

Acid azotic concentrat;

Clorură de metilen.

Mod de lucru

Probele se recoltează în sticle curate şi uscate, care în prealabil au fost suflate cu azot, uscat pe site moleculare. Într-o pâlnie de separare de 250 ml se introduc 50 ml de soluţie saturată de clorură de amoniu, iar ulterior se adaugă 5 ml probă de solvent COSORB. După încetarea reacţiei se adaugă 60 ml apă distilată, 15 ml acid azotic concentrat şi 50 ml clorură de metilen agitându-se puternic pâlnia de separare. După separarea stratului organic într-o altă pâlnie de separare, se adaugă stratului apos rămas încă 50 ml clorură de metilen, agitându-se apoi pâlnia pentru separarea stratului organic. Faza organică separată în această etapă se adaugă fazei organice separate anterior şi se spală cu 50 ml apă distilată. În continuare se adună părţile apoase şi se diluează la 500 ml într-un balon cotat.

Din balonul cotat de 500 ml se iau 25 de ml soluţie apoasă rezultată după separare şi se trec într-un pahar Erlenmayer de 250 ml. Se încălzeşte până la fierbere; se adaugă circa 50 ml soluţie de complexare; se răceşte şi se adaugă soluţie de amonaic 25 % până la pH 5,8 (verificat cu hârtie indicatoare de pH). Se fierbe soluţia timp de 2 min ; se răceşte; se adaugă trei picături de xilenol orange, soluţie apoasă 0,5% şi se titrează cu soluţie de sulfat de zinc 0,1 M până când culoarea verde a soluţiei trece la albastru. Volumul de soluţie de sulfat de zinc utilizat nu se notează. Se adaugă imediat 5 ml soluţie de fluorură de amoniu 20% şi se fierbe timp de 2 min. Se răceşte şi se titrează cu soluţie de sulfat de zinc 0,1M (fără a mai adăuga un nou volum de indicator) până la viraj de la verde la albastru, notând volumul de soluţie de sulfat de zinc folosit în această etapă a titrării.

Concentraţia aluminiului din probă se determină folosind relaţia: $^{C}Al^{3+} = {}^{V}ZnSO_4 \cdot 10{,}79$ (g/l), unde $^{V}ZnSO_4$ reprezintă volumul de soluţie de sulfat de zinc 0,1M utilizat în cea de a doua etapă a titrării.

Dr. chim.ION ION, ing.ALINA CATRINEL ION, chim. LUMINIŢA BARBU,
Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

Tabelul 1

REZULTATELE OBȚINUTE LA DETERMINAREA ALUMINIULUI DINTR-O PROBĂ DE TETRACLOROALUMINAT DE CUPRU (I) ÎN TOLUEN

Nr.	Al^{3+},g/l		
	Metoda volumetrică propusă	Metoda volumetrică **	Metoda gravimetrică [10]
1.	75,51	75,50	75,48
2.	75,49	75,52	75,53
3.	75,53	75,49	75,55
4.	75,49	75,53	75,45
5.	75,52	75,54	75,54
6.	75,54	75,52	75,46
Media determinărilor	75,51	75,51	75,50
Eroarea medie	0,01	0,01	0,03
Eroarea medie pătratică	0,02	0,02	0,02
Deviația standard	0,008	0,008	0,008
Interval de certitudine	75,51± 0,03	75,51± 0,03	75,50 ± 0,03

** determinările s-au făcut din probe de solvent COSORB, din care s-a separat în prealabil cupru prin metoda electrogravimetrică

Rezultate și discuții

Rezultatele obținute la analiza unei soluții de tetracloroaluminat de cupru (I) în toluen cu raportul Cu^{+}(ion.g/l)/Al^{3+} (ion.g/l) 1,01 și densitate 1,028g/cm^3 sunt prezentate în tabelul 1.

Media celor șase determinări paralele este 75,51g/l, iar eroarea relativă este sub 1%. Calculul statistic s-a efectuat conform [9]. Rezultatele obținute prin metoda propusă sunt prezentate comparativ cu cele obținute prin metoda gravimetrică [10]. Dozarea gravimetrică a aluminiului s-a realizat prin precipitare cu hidroxid de amoniu în prezență de clorură de amoniu. Precipitatul de hidroxid de aluminiu filtrat s-a calcinat timp de o oră la 1000°C. S-au făcut determinări de aluminiu prin metoda propusă și din probe de solvent COSORB din care s-a separat în prealabil cupru prin metoda electrogravimetrică.

După cum se vede din tabelul 1 metoda se dovedește a fi reproductibilă. Rezultatele obținute demonstrează faptul că la determinarea volumetrică a aluminiului în prezența cuprului, acesta din urmă nu interferă.

Concluzii

În general pentru determinarea aluminiului din complecși organo-metalici se recomandă utilizarea spectrometriei de absorbție atomică, folosind flacără protoxid de azot-acetilenă. Pentru a intra în domeniul de liniaritate al metodei sunt necesare diluții foarte mari, care duc la erori foarte mari în analiză. Pe de altă parte este necesar un spectrometru de absorbție atomică, care necesită un laborator special și care ar avea un grad mic de utilizare pentru analizele necesare la procesele tehnologice, ce folosesc ca materie primă oxidul de carbon.

Metoda volumetrică propusă pentru dozarea aluminiului din soluție de $CuAlCl_4$ în toluen prezintă avantajele simplității operațiilor și costului redus al materialelor și aparaturii necesare. De asemeni ea este rapidă, reproductibilă și poate fi ușor aplicată în laboratoarele industriale.

Bibliografie

1. HAASE, D.J. și DUKE, P., Simpozion KTI al tehnologiei proceselor la temperaturi înalte, 23-25 oct. 1979, Santa Barbara, California
2. TURNER, R.W. și AMMA, E.L., J. Am. Chem. Soc. **88**, 1966, p. 1877
3. HAASE, D. J. și WALKER, D. G., Chem. Eng. Prog. **70**, 1974, p. 74
4. JEFFERY, P, G., Metode chimice de analiză a rocilor, Ed. Tehnică, București, 1983, p. 81
5. CLULEY, H.J., Glass Technol **2**, 1961, p. 71
6. THER HAAR, K. și BAZEN, J., Anal. Chim. Acta, **10**, 1954, p. 23
7. LANGMYHR, F.J. și KRISTIANSEN, H., Anal. Chim. Acta, **20**, 1959, p. 524
8. KRITZ, M., Sklar a Keramik, **6**, 1956, p. 140
9. CEAUSESCU, D., Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică, Ed. Tehnică, București, 1982, p. 90
10. FISEL, S., BOLD, A., MOCANU, R. și SÂRGHIE, I., Chimie analitică cantitativă. Gravimetrie, Ed. Didactică și Pedagocică, București, 1973, p. 164

BIOTEHNOLOGIE

Fosile biochimice VII

Definirea unui anumit compus în calitatea sa de fosilă biochimică se face în funcţie de mai multe criterii.Deşi concluzia este rezultatul coroborării operaţiunilor de aplicare a acestor criterii, este inevitabil ca în fiecare situaţie considerată să existe o anumită prevalenţă a unui anumit criteriu, aceasta fiind, de fapt, o chestiune nu atât de diversitate, cât mai ales de specificitate metabolică. Ilustrarea unor asemenea situaţii este de natură să furnizeze clarificările cele mai concrete şi să constituie totodată şi un exemplu bun de practică metodologiei de revelare a posturii de fosilă biochimică a unui compus. În virtutea acestor consideraţiuni vor fi prezentate în cele ce urmează câteva situaţii în care se va propune statutul de fosilă biochimică pentru unii compuşi a căror poziţie de început al unei căi metabolice (sau de sinteză) va fi detaliată. O primă situaţie, de o mare importanţă (dacă avem în vedere cantitatea în care apare compusul în natură) este aceea a ligninei. Trecând peste datele directe, care în această situaţie sunt din păcate (prin forţa lucrurilor) parţiale, se va încerca o prezentare a chestiunii în temeiul datelor certe pe care le oferă. prezentul. Este necesar să se precizeze faptul că în prezent atunci când se vorbeşte despre structura ligninei (şi probabil aşa vor sta lucrurile încă mult timp şi pe viitor) se pun în discuţie ca factori, care pot fi cunoscuţi exact, natura precursorilor, natura mecanismului reacţiei de formare şi anumite date caracteristice de analiză funcţională (cum ar fi prezenţa grupelor CH_3, altele decât cele care se leagă de atomi de carbon). În acest sens ne găsim în situaţia ca atunci când vorbim despre lignină să ne referim de fapt la unele date de structură şi nu la structura însăşi. Cu alte cuvinte se va opera cu o imagine aproximativă, dar în linii mari corectă. Este în prezent general acceptată ideea că lignina este un copolimer reticular tridimensional, de tip bachelită (sau mai curând bachelita este un compus de tip lignină) a cărei formare este rezultatul unui proces de polimerizare dehidrogenantă. Indiferent de nivelul de evoluţie a biosistemului acest mecanism este valabil având însă probabil grade variabile de control al procesului de către biosistem, care va manifesta potenţialul informaţional corespunzător poziţiei sale taxonomice.În momentul de faţă toate speciile vegetale producătoare de masă lemnoasă şi prin urmare care sintetizează lignina, folosesc drept precursori sau monomeri trei compuşi, care aparţin clasei fenolilor mononucleari, toţi derivaţi ai alcoolului alilic. Aceşti compuşi se găsesc în figura 1.

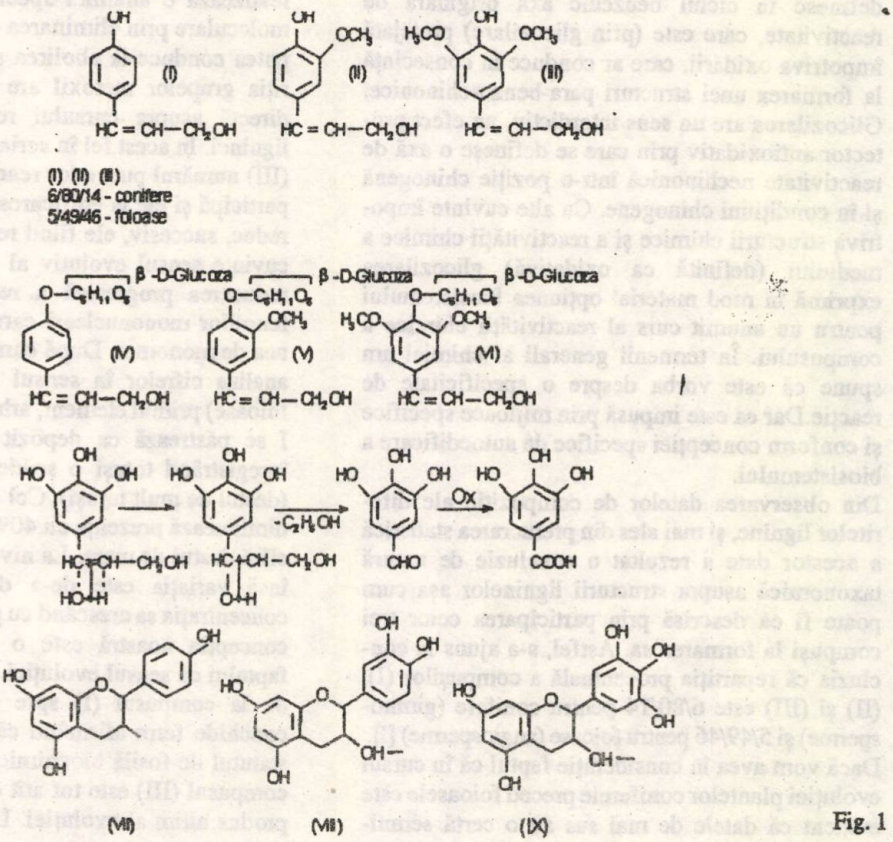


Fig. 1

Compuşii prezentaţi sunt în ordine: (I)-alcoolul p-hidroxi-cinamilic; (II)-alcoolul coniferilic; (III)-alcoolul sinapic; (IV)-β-glicozidul alcoolului p-hidroxi-cinamilic; (V)-coniferina şi (VI)-siringina.

Este, după cum se poate observa cu uşurinţă, vorba despre două serii de compuşi foarte îndeaproape înrudiţi. Diferenţele dintre ei sunt mereu aceleaşi. Este vorba de faptul că ne aflăm în faţa unui caz tipic de ceea ce în chimia organică se numeşte derivativizare. Compuşii (IV), (V) şi (VI) sunt faţă de compuşii (I), (II) şi (III) derivaţi funcţionali prin procesul de glicozilare. Sensul acestei funcţionalizări este suficient de limpede în condiţiile în care vom avea în consideraţie faptul că în structura ligninei se regăsesc numai compuşii (I), (II) şi (III) nu şi ceilalţi, în timp ce în seva elaborată (în vasele de liber sau liberiene), din contră, se găsesc compuşi (IV), (V) şi (VI) şi nu primii trei. Este deci evident că procesul glicozilării constituie o manevră de amplificarea solubilităţii în scopuri de transport. Asemenea procedeu este un fapt metabolic notoriu şi foarte mulţi compuşi fenolici există sub formă circulantă ca derivaţi glicozilaţi. Există în cazul de faţă încă un element referitor la fenomenul derivativizării. Glicozilarea protejează un punct destul de reactiv al moleculei, gruparea -OH fenolică liberă (în structurile unor lignine gruparea -OH fenolică participă la fenomenul realizării structurii ligninei). Putem afirma că grupa -OH fenolică glicozilabilă şi catena laterală de alcool alilic definesc în ciclul benzenic axa originară de reactivitate, care este (prin glicozilare) protejată împotriva oxidării, care ar conduce în consecinţă la formarea unei structuri para-benzo-chinonice. Glicozilarea are un sens interdictiv, un efect protector antioxidativ prin care se defineşe o axă de reactivitate nechinonică într-o poziţie chinogenă şi în condiţiuni chinogene. Cu alte cuvinte împotriva structurii chimice şi a reactivităţii chimice a mediului (definită ca oxidativă) glicozilarea exprimă în mod material opţiunea biosistemului pentru un anumit curs al reactivităţii chimice a compusului. În termenii generali ai chimiei am spune că este vorba despre o specificitate de reacţie.Dar ea este impusă prin mijloace specifice şi conform concepţiei specifice de autoedificare a biosistemului.

Din observarea datelor de compoziţie ale diferitelor lignine, şi mai ales din prelucrarea statistică a acestor date a rezultat o concluzie de natură taxonomică asupra structurii ligninelor aşa cum poate fi ea descrisă prin participarea celor trei compuşi la formarea sa. Astfel, s-a ajuns la concluzia că repartiţia procentuală a compuşilor (I), (II) şi (III) este 6/80/14 pentru conifere (gimnosperme) şi 5/49/46 pentru foioase (angiosperme) [I].

Dacă vom avea în consideraţie faptul că în cursul evoluţiei plantelor coniferele preced foioasele este evident că datele de mai sus au o certă semnificaţie evolutivă. Acest fapt impune anumite observaţii şi comentarii din perspectiva cărora se vor putea contura imaginile ligninei fosile şi ale ligninei "viitorului" (căci în prezent putem spune care este sensul evoluţiei în privinţa componenţei ligninei). Examinarea structurii compuşilor face vizibil faptul că pentru formarea ligninei sunt esenţiale grupele -OH fenolice libere (de fapt una/moleculă) şi grupele hidroxialil din poziţia para faţă de grupa -OH fenolică liberă. Este foarte probabil ca prima lignină să fi fost un homopolimer al alcoolului p-hidroxicinamilic pe care îl considerăm a fi adevărata fosilă biochimică. Prezenţa sa în proporţie foarte mică în ligninele actuale ale tipurilor de vegetale şi mai timpurii şi mai recente pledează pentru considerarea sa ca un element relict menţinut în virtutea unui fenomen biologic de conservatorism, adesea asociat proceselor ereditare. De asemenea este potrivit să se reţină faptul că acest compus are o reactivitate mult mai mare decât următorii şi mult mai puţină selectivitate de reacţie, ceea ce (la concentraţii mari) face dificil controlul procesului copolimerizării. Apariţia şi utilizarea următorilor compuşi se caracterizează prin creşterea numărului de grupe -OH la nucleu dar şi prin metilarea lor imediată. Asupra acestui proces secundar de funcţionalizare (metilarea) facem afirmaţia că reprezintă un act interdictiv motivat de ambianţa oxidativă procesului care ar putea determina apariţia unor structuri chinonice. În acest fel se realizează o anumită specificitate a reactivităţii moleculare prin eliminarea acelor procese care ar putea conduce la abolirea stării aromatice. Apariţia grupelor metoxil are însă şi o consecinţă directă asupra cursului reacţiei de formare a ligninei. În acest fel în seria compuşilor (I), (II) şi (III) numărul punctelor reactive la nucleu (şi care participă şi ele la edificarea structurii ligninei) se reduc, succesiv, ele fiind respectiv 4/3/2. Cu alte cuvinte sensul evolutiv al formării ligninei este reducerea progresivă a reactivităţii nucleare a fenolilor mononucleari care îndeplinesc funcţiunea de monomer. După cum se poate observa din analiza cifrelor în sensul de evoluţie (conifere foioase) primul element, arhetipul, adică molecula I se păstrează ca depozit de imagine primară înregistrând totuşi o scădere evolutivă de 17% (destul de mult totuşi). Cel de al doilea termen îşi diminuează prezenţa cu 40%, ceea ce reprezintă o cifră destul de mare. La nivelul ultimului compus însă variaţia este de-a dreptul spectaculoasă, concentraţia sa crescând cu peste 300%, ceea ce în concepţia noastră este o dovadă categorică a faptului că sensul evoluţiei structurii ligninei este de la compusul (I) spre (III). De aceea vom conchide ferm afirmând că pentru compusul (I) statutul de fosilă biochimică este cert, iar pentru compusul (III) este tot atît de evidentă poziţia de produs ultim al evoluţiei. La modul structural se

impune ca evidentă concluzia că prima lignină era foarte compactă în timp ce odată cu evoluţia această structură s-a relaxat. Acest fapt este indiscutabil aflat în strânsă legătură cu existenţa şi a celorlalte componente ale masei lemnoase (hemicelulozele şi celulozele) a căror evoluţie ar putea fi cauza acestui proces. Poate că din prisma proliferării componentei polizaharidice, fenomenul ar semnifica o accelerare a fixării carbonului (de fapt a CO_2 sau energetic vorbind o accelerare a fixării fotosintetice a energiei radiante. Aparte de această explicaţie, care poate fi desigur revizuită, fenomenul evoluţiei structurale a ligninei ni se pare evident în sensul prezentat. Există însă şi un aspect, să-i zicem pentru început colateral, al acestei evoluţii. El se referă în mod predominant la un "amănunt" structural. Este vorba de grupele CH_3 care protejează (sau blochează) grupările fenolice "suplimentare". Prezenţa acestei grupe în cantităţi crescătoare a antrenat în mod necesar participarea mecanismului biochimic corespunzător de manevrare a acestei grupe. În mod special facem referire la cofactorii din grupa acidului folic pentru care în metabolismul vegetal trebuie să admitem o intensă practicare şi deci şi cuvenita evoluţie. Şi în acest punct ne permitem să insistăm asupra faptului că este necesar ca atunci când se apreciază evoluţia unui compus ori a unui sistem enzimatic participant la formarea sa, este absolut necesar ca participarea sa să fie apreciată şi cantitativ, aceasta fiind o măsură a importanţei sale pentru existenţa în sine a fenomenului vieţii. Evoluţia se exprimă şi în travaliu pe o anumită treaptă nu numai în numărul de trepte urcate. Altfel spus aşa cum există o anatomie a mersului, există şi una a pasului şi în interiorul unui pas există multe care ţin de energia cu care el este făcut. În fine un ultim element al discuţiei noastre în această chestiune, dar nu ca importanţă în raport cu problema discutată, este problema creşterii spectaculoase a concentraţiei compusului (III) odată cu evoluţia structurii ligninei. Dacă se va considera existenţa compusului nemetilat ca şi posibilitatea hidratării legăturii duble, urmate de o scindare de tip retroaldolic şi oxidarea la carboxil apare posibilitatea identificării unei surse foarte importante de acid galic, ceea ce desigur amorsează problema legăturii cu prezenţa masivă şi amplificată a taninurilor în componenţa masei lemnose a foioaselor. Nici considerarea unei legături cu numeroşii flavonoli existenţi în natură nu este o posibilitate de neglijat. Structura acestui sistem poate fi considerată ca o sumă de unităţi $C_6+C_3+C_6$, cele două unităţi C_6 fiind aromatice. Sintetizând discuţia asupra monomerilor ligninei, se impune observaţia, că suntem în privinţa alcoolului cinamilic, în faţa unei fosile biochimice încă în folosinţă (altele deşi se cunosc, nu mai deţin nici o poziţie metabolică). Ceva mai mult, ne aflăm în situaţia deosebit de instuctivă de a putea urmări destinul paralel şi contemporan al fosilei biochimice şi a urmaşilor ei. Astfel, alături de compusul (I), în structura ligninei regăsim fiul, compusul (II), precum şi nepotul, compusul (III), adică ultimul produs de evoluţie al acestei linii metabolice. Sau, folosind termenii utilizaţi biotehnologia biosintezei de medicamente, pe piaţa metabolică a structurii ligninei există compuşi şi din generaţia I, II şi III.

În acest sens putem spune despre compusul I că este mugurele din care s-a dezvoltat compusul (III) (care s-a ramificat la nucleu cu cele două grupări metoxil). În privinţa catenei laterale $-CH=CH-CH_2-OH$ este indiscutabil că izomeria de valenţă cu $-CH_2-CH_2-CHO$ nu este o simplă întâmplare. Derivatul aldehidic sugerează în mod clar procesul analog al formării bachelitei. În această situaţie este încă deosebit de important să se observe că de fapt ne găsim, din punctul de vedere al sintezei, în faţa unei alternative, sau mai exact, ne aflăm în prezenţa manifestării specifice a concepţiei de sinteză a biosistemelor. De fapt prin izomerizarea la derivat alilic, biosistemul refuză modelul reactivităţii monocentrice (-CHO) în favoarea unui model policentric. Se produce o redistribuire policentrică a reactivităţii grupei -CHO. Poate că la început acest fel de reactivitate a fost destinat să echilibreze polivalenţa nucleară pe care, pe parcursul evoluţiei, au atenuat-o procesele de substituire metoxilică. Menţinerea însă a acestui policentrism catenar în paralel cu restrângerea celui nuclear, indiferent de orice altă semnificaţie, constituie esenţa fenomenului evolutiv al structurării ligninei şi al dirijării mecanismului de formare a ligninei prin structura monomerilor săi. De asemenea acest proces evolutiv, aşa cum deja am menţionat, conduce inevitabil la chestiunea formării taninurilor catehinice şi condensate. Asupra unei posibile căi de apariţie a acidului galic pornind de la alcoolul sinapic, se face în figura 1 o ilustrare. De asemenea prin condensarea celor trei alcooli alilici cu floro-glucina şi încă vreo câteva reacţii se poate înţelege cu multă uşurinţă modul de formare a catehinelor. În acest sens am selecţionat în figura 1 cele mai caracteristice catehine. Acestea sunt în ordinea prezentării lor: (VII)-epiafzelehina, găsită în extractele de lemn de Afzelia sp., (VIII)-catehina, găsită în extractele de lemn de Acacia catechu şi (IX)-epigalocatehina, găsită în extractul de scoarţă de Casuarina equisetifolia. Aşa cum se poate observa în cazul ultimilor doi compuşi există un marcaj (o mică săgeată) care indică grupa -OH a heterociclului. În această poziţie se produce în mod natural o derivativizare în sensul celor discutate mai sus, respectiv aceste grupări sunt esterificate tot cu acidul galic.

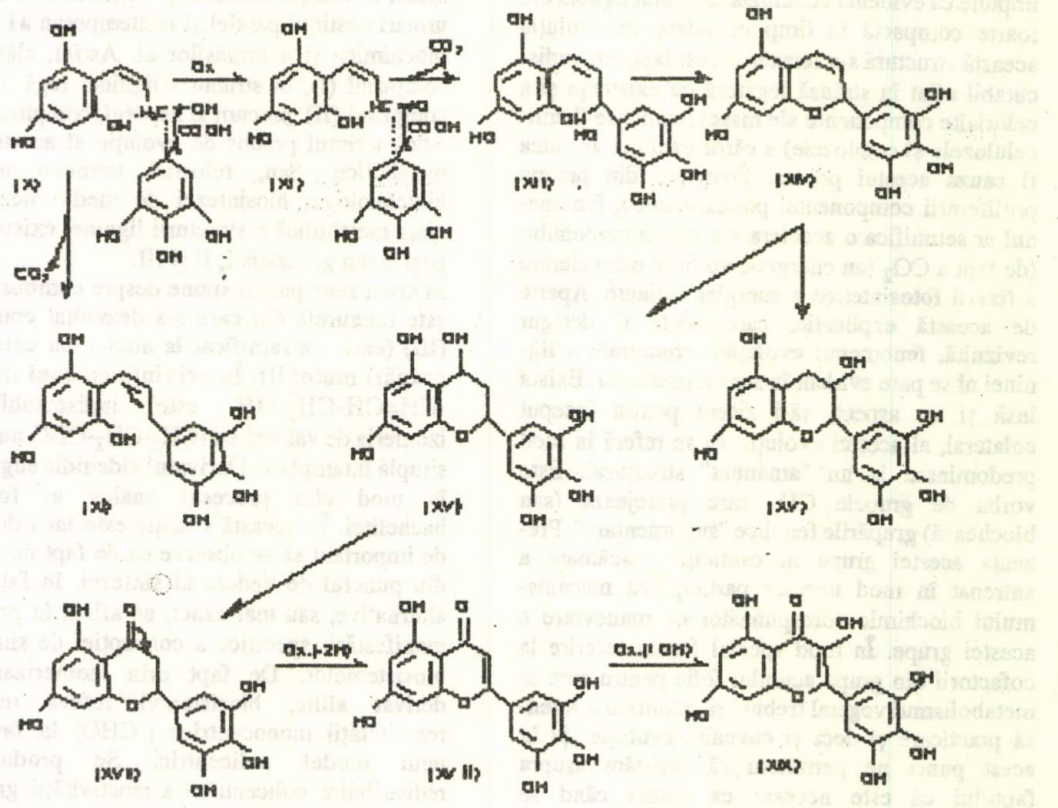


Fig. 2(a)

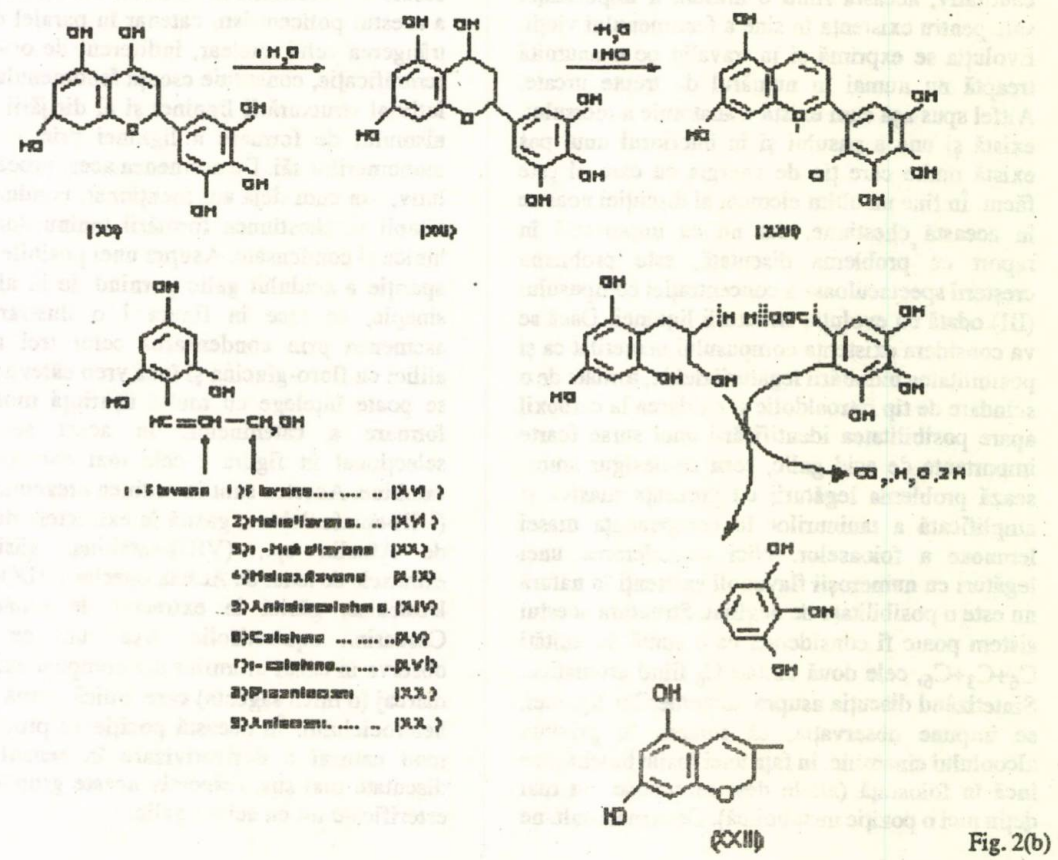


Fig. 2(b)

Faptul că această esterificare este interdictivă pentru un eventual proces deshidratant, cu formarea consecutivă a unei legături duble conjugate cu unul sau cu celălalt ciclu benzenic, are şi el o anumită semnificaţie evolutivă. Credem că formarea unei asemenea legături duble ar fi mai curând caracteristică etepelor de început ale metabolismului, decât celor mai recente. Cu alte cuvinte admitem că esterificarea este un proces mai recent cu sens de act de evoluţie. În privinţa seriilor ternare de compuşi (I), (II), (III); (IV), (V) , (VI) şi (VII), (VIII), (IX) putem spune că oferim o ilustrare a principiului evolutiv al dezvoltării polihidroxilice a compuşilor din clasa ligninei, taninurilor şi flavonelor.

În legătură cu acestea din urmă (adică flavonele şi flavonolii) este vrednic de observat faptul că, chiar dacă la început ele s-au sintetizat într-o etapă intermediară, care în mod accidental nu ar mai fi continuată, totuşi odată cu formarea lor a început şi exploatarea proprietăţilor lor. Acest fapt a făcut ca aceşti compuşi să nu mai fie apoi utilizaţi în sensul sintezei iniţiale. Exploatarea proprietăţilor lor cromogene, redox şi nu în ultimul rând tanante a făcut ca biosistemele vegetale să necesite cantităţi din ce în ce mai mari din aceşti compuşi dar în mod paralel şi creşterea numărului de individualităţi chimice. Acesta costituie un moment de răscruce în evoluţia metabolismului vegetal şi chiar dacă astăzi etapa este depăşită momentul a fost marcat printr-o proliferare apreciabilă a numărului de variante. S-a practicat ceea ce se poate numi folsirea principiului temei cu variaţiuni, adică exploatarea intensivă a fenomenului izomeriei. Asemenea situaţie care traduce o nehotărâre a biosistemului în favoarea unuia dintre izomeri constituie indiscutabil elementul de început al edificării unei căi metabolice. Cu alte cuvinte compuşii, care prin existenţa lor marchează asemenea momente de început, deţin de drept statutul de fosile biochimice. De regulă structurile lor exprimă legături foarte ferme cu metabolismul mai vechi din care se emancipează calea metabolică pe care aceşti compuşi o inaugurează. În acest sens cazul alcoolului orto, orto-dihidroxi-cinamilic-compusul (IX) este o foarte bună exemplificare a unui model de sinteză prin tema cu variaţiuni. Unitatea hidroxialilică ataşată, de exemplu fluoroglucinei, conduce la un compus care, ca şi în cazul alcoolului cinamilic este susceptibil de a participa la un proces de condensare (decarboxilativă) cu acidul galic. Decarboxilarea ar fi în această situaţie, de fapt concomitentă (şi în fond şi cuplată) cu condensare (vezi fig.2).

În acest fel poate lua naştere compusul (XI), în care migrarea legăturii duble, conform săgeţii curbe din figură, ar creia posibilitatea închiderii ciclului piranic prin adiţia intermoleculară a grupei -OH fenolice la noua legătură dublă. Dacă însă compusul cinamilic (X) va suferi un proces oxidativ devenind din alcool alitic un derivat de aldehidă acrilică adică compusul (XII), atunci acelaşi tip de condensare (adică decarboxilativă, cu acidul galic) va conduce, de astă dată printr-un proces tipic aldolic, la o hidroxicalehomie, compusul (XIII), care va putea elimina apă ciclizându-se şi deci formând un compus -(XIV), va fi anhidrocatehină, căci prin hidratarea legăturii duble a heterociclului va putea forma atât o structură catehinică-i.e. compusul (XV), cât şi una izocatehinică, i.e. compusul (XVI). Oxidarea acestui ultim compus la nivelul grupei -OH a heterociclului conduce la formarea compusului (XVII) care este un compus de tip dihidroflavonic din care pot deriva două serii de compuşi. O primă serie de compuşi se formează în condiţiuni oxidative. Astfel compusul (XVIII) ia naştere printr-o dehidrogenare, fiind aşa cum se poate observa cu uşurinţă o flavonă, care prin hidroxilare formează compusul (XIX) adică o hidroxiflavonă (evident, cu gruparea -OH la heterociclu). Este remarcabilă pentru acest compus vecinătatea celor două grupe C=O şi -OH, cam ca în cazul unor chinhidrone intramoleculare. De altfel grupa CO este flancată de două grupe OH fenolice, fapt care face extrem de probabilă formarea unor structuri chelatice prin L_H şi totodată şi formarea cu metalele tranziţionale ale unor compuşi chelatici în raportul ligant/ion cu valoarea 2/1 (precum şi cu alte raporturi desigur). O a doua serie de compuşi se poate forma tot pornind de la compusul (XVII) care prin enolizare poate genera compusul (XX)-o izo hidroflavonă prin a cărei hidratare se poate forma un compus proantocianic-(XXI). Acesta la rândul său prin reacţia cu o moleculă de HCl şi eliminarea a două molecule de apă va forma chiar antocianul corespunzător-(XXII), în cazul de faţă delfinidina. Este de asemenea de reţinut faptul că proantocianul va avea o structură stabilizată prin chelatizarea derivată prin prezenţa celor 3 legături de hidrogen (L_H). Aceste 3 grupe -OH vor forma o adevărată coroană de cicluri chelatice (cu L_H în consens) care va extinde aria de ciclicitate a compusului, îi va reduce solubilitatea, îl va stabiliza şi probabil îl va forţa spre o configuraţie cât mai coplanară. De altfel o chelatizare de acelaşi tip (chelatizare coroană prin L_H în consens) va fi instituită şi la nivelul radicalului pirogalil. În privinţa compuşilor prezentaţi în figura 2 este necesară precizarea că deşi ei au fost repartizaţi în lungul unor catene de reacţie (care în general ţin cont de circumstanţele fiziologice ale formării lor) este desigur posibil ca raporturile genetice dintre ei să fie şi altele. Ceea ce este însă deosebit de important este faptul că aceşti compuşi se găsesc în natură sub forma foarte multor derivaţi, cei prezentaţi aici fiind de fapt numai reprezentanţi ai unor grupe de compuşi foarte numeroşi în regnul vegetal.

Deosebit de important este, în contextul identificării fosilelor biochimice, mai ales faptul că datorită caracterului arhaic al acestui metabolism se observă şi fenomenul temei cu variaţiuni adică al izomerismului. Acest fenomen este rezultatul etapei metabolice de căutări, de stabilire a unei căi de reacţie şi prin urmare a unui tip de structură derivată din ea. Atunci când a fost discutată reactivitatea nucleară în raport cu reactivitatea catenară, pentru monomerii ligninei a fost subliniată distribuţia policentrică a reactivităţii catenare. Materializarea acestei distribuţii în căi de reacţie distincte (dar aproape înrudite) se întâlneşte în cazul unei perechi de clase de compuşi din categoria celor heterociclici. Este vorba de perechea izomeră flavone-izoflavone. Asupra formării flavonelor şi altor compuşi înrudiţi tocmai am prezentat un model (şi în această privinţă lucrurile încă necesită suficiente precizări pentru ca acest model să fie considerat sub raportul unor condiţiuni minime de logică biochimică. În privinţa izoflavonelor începutul procesului, redat în figura 2 poate continua cu adiţia apei la compusul (XXXIII) (cu grupa -OH în poziţia pară faţă de atomul de oxigen al heterociclului), cu oxidarea la CO şi în final cu dehidrogenarea heterociclului. Aşa cum se poate observa cu multă uşurinţă din schema din figura 2 flavonele se formează prin reacţia carbonului final al catenei, iar izoflavonele prin reacţia carbonului median. Ceea ce iese însă în mod deosebit în evidenţă este faptul că poziţia finală generează un număr mult mai mare de clase de compuşi decât cea mediană. Acest fapt ne îndreptăţeşte să conchidem că linia de reacţie aleasă este linia flavonelor, iar izoflavonele reprezintă un model abandonat, adică o fosilă biochimică. De altfel în ansamblul său sistemul biosintetic flavone-izoflavone pare (cel puţin pentru noi) a fi un model rudimentar (probabil unul dintre modelele iniţiale) deoarece formarea heterociclului de 6 cu participarea nucleului şi a catenei aceleiaşi molecule de monomer conduce la anularea potenţialului polimeric al compuşilor, fiind posibilă numai în cazuri speciale numai o dimerizare [2]. Să menţionăm faptul că o asemenea dimerizare se produce în vegetale care constituie ele însele o fosilă vie (Ginko biloba, de exemplu). În plus, în cazul formării ligninei există o etapă intermediară perfect inscriptibilă în limitele principiului monomerismului binar [3] în cursul căreia se formează o unitate dimerică (de felul pinorezinolului) care presupune reacţia simultană prin cuplaj antiparalel a două molecule de monomer. În structura acestei unităţi dimerice aleasă de evoluţie se formează heterocicluri cu un heteroatom, tot cel de oxigen, însă aceste inele sunt de 5 şi nu de 6. Acest fapt desigur nu este străin şi de coplanaritatea inelelor de 5 atomi, acesta putând fi şi unul dintre motivele pentru care modelul a fost preferat de către evoluţia biosistemului. Dacă mai adăugăm şi faptul că structura biheterociclică, condensată, a unităţii dimere se formează prin stabilirea unui număr de 3 legături simple (fie de C-C sau C-O) între atomi mai curând neomologi ai catenei laterale (şi în fiecare situaţie din ambele molecule, niciodată din aceeaşi moleculă) este imposibil să tragem altă concluzie decât aceea că procesul este extrem de specific, necesită o probabilitate care în mod natural nu este admisibilă, şi deci este vorba de un proces extrem de dificil şi deci rezultatul categoric al unei evoluţii. O evoluţie în raport cu care procesele prezentate în figura 2 pentru compuşii discutaţi apar ca fiind rudimentare. Putem deci afirma că în raport cu metabolismul ligninei, metabolismul flavonelor (cu atât mai mult cel al izoflavonelor) poate fi considerat drept un meta-bolism relict, adică fosil. Acest lucru trebuie considerat în acest context generic, deoarece aşa cum deja am mai arătat, aceşti compuşi, care pentru lignificare s-au dovedit nepotriviţi, au devenit foarte utili ca tainuri, sisteme redox etc. Să mai reţinem un amănunt care pledează pentru caracterul colateral al metabolismului flavonic-izoflavonic în raport cu linia evolutivă a monomeriilor ligninei. Este vorba de faptul că în cazul compuşilor (I), (II) şi (III) radicalul hidroxialilic (catena laterală) se plasează în poziţia para faţă de o grupare -OH fenolică în vecinătatea imediată a căreia (deci în poziţia orto) încep să apară grupe metoxil. Din contră în cazul flavonic catena laterală începe prin a se plasa tot para faţă de o grupare fenolică -OH (datorită apartenenţei la acea cale metabolică) dar continuă prin a se afla cu necesitate, ea însăşi flancată de grupări -OH. Aici începe diferenţa care se exprimă datorită originii comune prin plasarea aceloraşi grupe (-OH) însă diferit şi cu o evoluţie ulterioară incompletă (adică grupele -OH odată apărute nu mai sunt metilate). Derivaţii alilici-monomeri propriu-zişi ai ligninei sunt în cele din urmă derivaţi ai pirogalolului în timp ce flavonele se formează din derivaţi alilici ai altui fenol mononuclear trihidroxilic-fluoroglucina. Faptul acesta are multe alte semnificaţii asupra cărora timpul şi spaţiul nu ne permit să insistăm în momentul de faţă. Vom mai prezenta însă un număr de compuşi flavonici a căror structură îi recomandă ca pe adevărate fosile biochimice.

Compuşii sunt în ordinea discutării lor: (XXIII)-compus izolat din lemnul de Zelkowa serrata; (XXIV)-baiină, izolată din Castanospermum australe (XXV)-felamuretină, izolată din Phellodendron amurense; (XXVI)-sericetină, izolată din Mundulea sericea; (XXVII)-karanjină, izolată din uleiul seminţelor de Pongamia glabra şi (XXVIII)-mundulonă, izolată din scoarţa de Mundulea sericea. În privinţa compusului (XXIII), care este un derivat hidroxiflavonic este remarcabilă maniera în care se realizează legarea poliolului la structura aromatică.

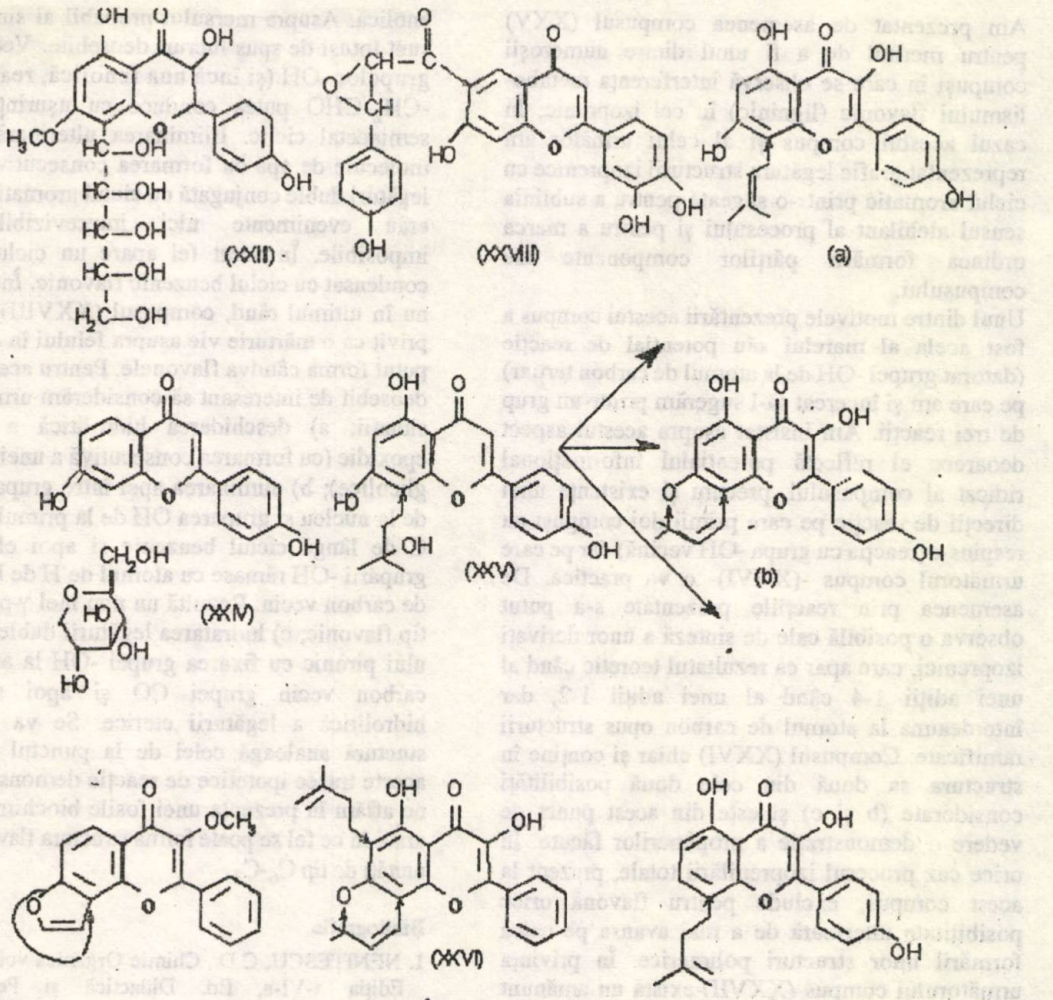


Fig. 3

Este vorba de un tip de legătură extrem de rară, legătura C-C care este absolut atipică derivaților glucidici (aceștia de regulă realizează legături glicozidice). Nu mai puțin interesante, dar în același timp deosebit de semnificative, sunt încă două elemente. Este vorba în primul rînd de faptul că radicalul polihidroxilic este un radical ribitil care mai este întâlnit într-o asemenea situație atipică în structura flavin adenin mono (și di) nucleotidului -un cofactor despre care noi credem că nu greșim cu nimic afirmând că face parte din categoria primilor intermediari biochimici apăruți în decursul evoluției. În al doilea rând ar fi potrivit ca stabilirea acestei legături C-C să fie privită ca un act opțional prin care se acordă preferință în raport cu posibilitatea realizării unei legături eterice. În sensul acesta este interpretabilă prezența în poziția orto a grupei $-OCH_3$ în care gruparea $-CH_3$ are un sens interdictiv (eliminând posibilitatea ca radicalul ribitil să înlocuiască atomul de H al grupei -OH). De ce este necesară legarea catenei ribitil și încă prin legătură C-C? Aceasta este o chestiune căreia nu i se va răspunde prea curând. Reținem însă faptul că ne găsim în fața unui compus în care metabolismul flavonic (de fapt al monomerilor ligninei intersectează metabolismul glucidic și încă nu unul oarecare ci metabolismul pentozic (să zicem, din prudență, metabolismul hemicelulozelor și al intermediarilor fotosintezei sau al ciclului pentozelor).

Nu mai puțin interesant ne apare și compusul (XXIV) mai puțin hidroxilat decât cel prezentat anterior, dar având, parcă în mod demonstrativ, o grupare -OH exact în poziția grupului $-OCH_3$ din cazul anterior. În această situație este destul de evident faptul că formarea legăturii C-C s-a realizat printr-un proces de alegere, dar de această dată a fost o alegere mai fermă pentru care nu a mai existat pericolul concurenței exercitate de grupa -OH vecină (drept care aceasta nici nu a mai fost metilată). De asemenea în cazul compusului (XXIV) și natura zahărului este alta (glucoza). Totuși cele discutate în cazul compusului (XXIII) rămân în cea mai mare parte valabile și pentru compusul (XXIV) pe care îl considerăm tot o fosilă biochimică în a cărei structură se găsește fixată interferența metabolismelor ligninei și hemicelulozelor la nivelul precursorilor lor.

Am prezentat de asemenea compusul (XXV) pentru meritul de a fi unul dintre numeroşii compuşi în care se observă interferenţa metabolismului flavonic (ligninic) în cel izoprenic. În cazul acestui compus şi al celui următor am reprezentat grafic legătura structurii izoprenice cu ciclul aromatic printr-o săgeată pentru a sublinia sensul alchilant al procesului şi pentru a marca ordinea formării părţilor componente ale compusului.

Unul dintre motivele prezentării acestui compus a fost acela al marelui său potenţial de reacţie (datorat grupei -OH de la atomul de carbon terţiar) pe care am şi încercat să-l sugerăm printr-un grup de trei reacţii. Am insistat asupra acestui aspect deoarece el reflectă potenţialul informaţional ridicat al compusului, precum şi existenţa unei direcţii de reacţie pe care primii doi compuşi au respins-o(reacţia cu grupa -OH vecină) dar pe care următorul compus -(XXVI)- o va practica. De asemenea prin reacţiile prezentate s-a putut observa o posibilă cale de sinteză a unor derivaţi izoprenici, care apar ca rezultatul teoretic când al unei adiţii 1-4 când al unei adiţii 1-2, dar întotdeauna la atomul de carbon opus structurii ramificate. Compusul (XXVI) chiar şi conţine în structura sa două din cele două posibilităţi considerate (b şi c) şi este din acest punct de vedere o demonstraţie a propunerilor făcute. În orice caz procesul izoprenilării totale, prezent la acest compus, exclude pentru flavonă orice posibilitate ulterioară de a mai avansa pe calea formării unor structuri polimerice. În privinţa următorului compus-(XXVII)-există un amănunt structural deosebit de interesant marcat în reprezentarea grafică printr-o săgeată amficefală, care delimitează regiunea structurală interesantă. De fapt această zonă structurală face din compus o adevărată fosilă biochimică, deoarece compusul demonstrează situaţia extrem de rară, astăzi dispărută, dar probabil înainte mult mai frecventă, când un derivat al acetaldehidei menţine structura enolică. Asupra mersului probabil al sintezei nu sunt totuşi de spus lucruri deosebite. Vecinătatea grupelor -OH (şi încă una fenolică, reactivă) şi $-CH_2-CHO$ putea conduce cu uşurinţă la un semiacetal ciclic. Eliminarea ulterioară a unei molecule de apă cu formarea consecutivă a unei legături duble conjugată cu ciclul aromatic nu mai erau evenimente nici imprevizibile, nici imposibile. În acest fel apare un ciclu furanic condensat cu ciclul benzenic flavonic. În fine, dar nu în ultimul rând, compusul (XXVIII) poate fi privit ca o mărturie vie asupra felului în care s-au putut forma cândva flavonele. Pentru aceasta ar fi deosebit de interesant să considerăm următoarele situaţii: a) deschiderea hidrolitică a inelului epoxidic (cu formarea consecutivă a unei structuri glicolice); b) eliminarea apei între gruparea -OH de la nucleu şi gruparea OH de la primul atom de C de lângă ciclul benzenic şi apoi eliminarea grupării -OH rămase cu atomul de H de la atomul de carbon vecin. Rezultă un nou inel γ-pironic de tip flavonic; c) hidratarea legăturii duble a nucleului pironic cu fixarea grupei -OH la atomul de carbon vecin grupei CO şi apoi scindarea hidrolitică a legăturii eterice. Se va forma o stuctură analoagă celei de la punctul a. Toate aceste trasee ipotetice de reacţie demonstrează că ne aflăm în prezenţa unei fosile biochimice, care arată în ce fel se poate forma structura flavonică din unităţi de tip C_6-C_3.

Bibliografie

1. NENIŢESCU, C.D., Chimie Organică vol.II, p.317, Ediţia a-VI-a, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1963
2. BODEA, C. Tratat de biochimie vegetală vol. II, p.975, Ed. Academiei R.S.R. 1965
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (Bucureşti), 40, nr. 1, 1989, p.82

M. ZAMFIR

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202, telefon 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21, cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. Română, Filiala sector VI cod fiscal 434344

Grafica: D. Burcă; corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

PERUSE THE ROMANIAN PUBLICATIONS

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

Which will keep you informed about the most recent progress achieved in the field of chemical processes ,chemical engineering and chemical equipment research; these magazines also publish articles concerning the production scientifical organization, products quality, new products and grades, technical personnel training and specialization.
On request, the editorial staff can dispatch the whole translation of entire articles or more complete abstracts.

***Subscriptions** can be made at the following address:*
CHIMINFORM DATA S.A. ROMANIA, Bucharest 139, Calea Plevnei, sector 6 ,POB 12-202, Telephone :(01)637-65-00/22 or (01)637-25-93, Fax :(01)312-31-60

***Subscription price** :US$144/Yr.. for Revista de Chimie*
US$ 60/Yr.. for Materiale Plastice

Societatea Română de Bioinginerie şi Biotehnologie
Romanian Society of Bioengineering and Biotechnology
La Société Roumaine de Génie Biologique et Biotechnologie

Societatea Română de Bioinginerie şi Biotehnologie (SRBB) a fost înfiinţată la sfârşitul anului 1990 şi din iunie 1993 este membră a Federaţiei Europene de Biotehnologie (FEB).

SRBB este o societate ştiinţifică, profesională care îşi propune afirmarea, în România, a biotehnologiei (în sensul larg al conceptului) şi bioingineriei, în concordanţă cu ponderea pe care aceste domenii de activitate o au în ţările dezvoltate industrial. Societatea va fi organizată pe comisii (comitete) de lucru în mod asemănător celor ale FEB: *1. Tehnologia culturii celulelor animale şi vegetale; 2. Biocataliză aplicată; 3. Genetică moleculară aplicată; 4.Performanţa bioreactorului; 5. Prelucrarea aval şi recuperarea bioprodusilor; 6. Educaţie; 7. Biotehnologia mediului; 8. Măsură şi control; 9. Fiziologie microbiană; 10. Siguranţa în biotehnologie,* la care se adaugă comitetele *11.Bioinginerie* şi *12. Biomedicină* pentru SRBB. Participarea Dumneavoastră la activităţile SRBB este binevenită.

Fişa de adeziune şi înscriere se trimite la : *Prof. Mihail D. NICU, Facultatea Mecanică Agricolă,* sau la *Prof. Ovidiu MUNTEAN, Facultatea Chimie Industrială, Universitatea "Politehnica", Splaiul Independenţei 313, 77206 Bucureşti.* Taxa de înscriere este 1000 lei iar cotizaţia anuală de 1200 lei (mandat poştal sau personal).

FIŞA DE ADEZIUNE ŞI ÎNSCRIERE

Numele şi prenumele _____

Domiciliu: _____

Telefon: _____

Profesia ocupaţia şi funcţia: _____

_____

Adresa, telefon, fax la serviciu: _____

_____

Telefon: _____ Fax: _____

Studii (superioare, postuniversitare, specializări): _____

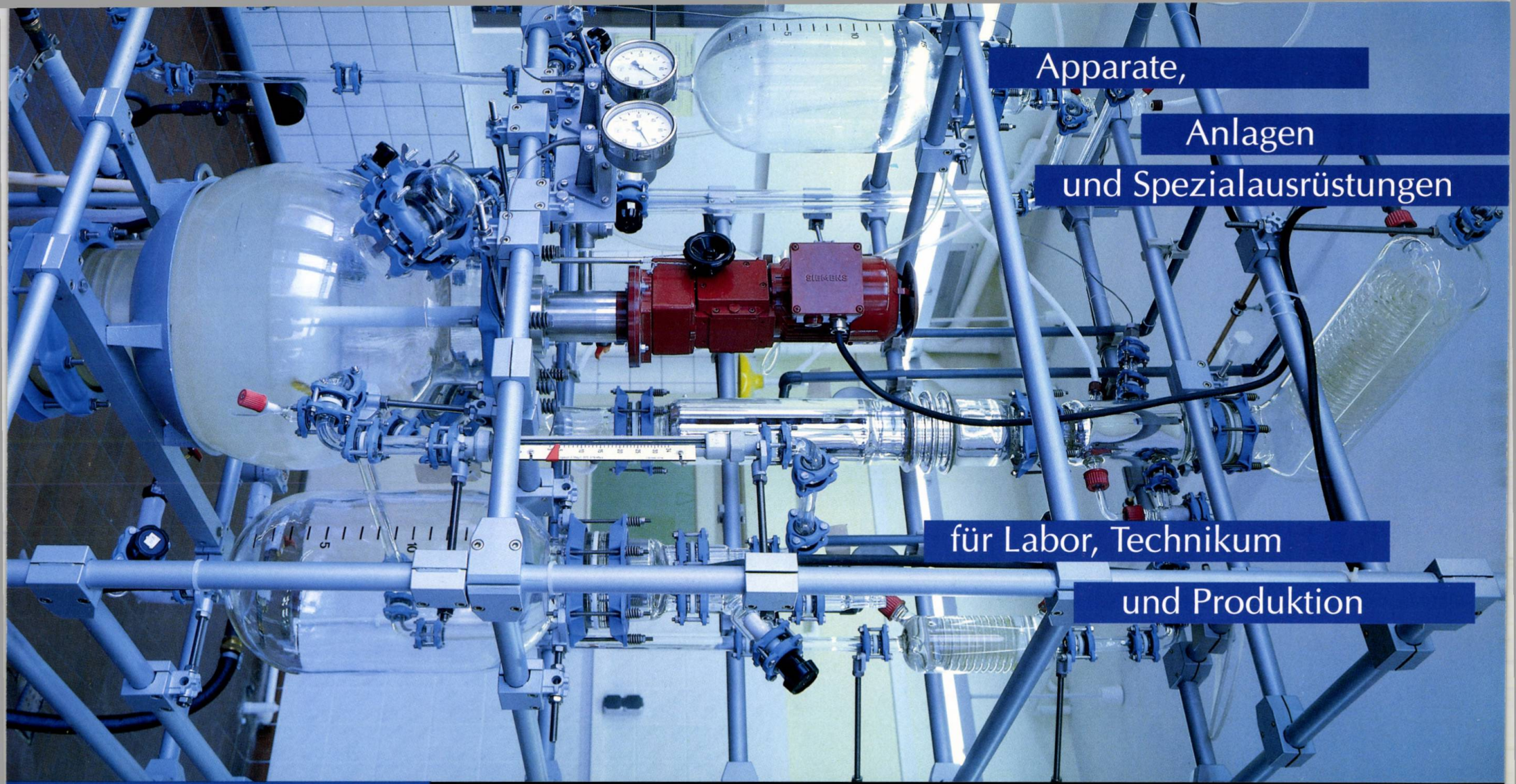
_____

Limbi străine cunoscute _____

Comitetul de lucru unde aţi dori să activaţi _____

_____

Orice sugestii sunt binevenite.



JENAer GLAS

PILOT-TEC

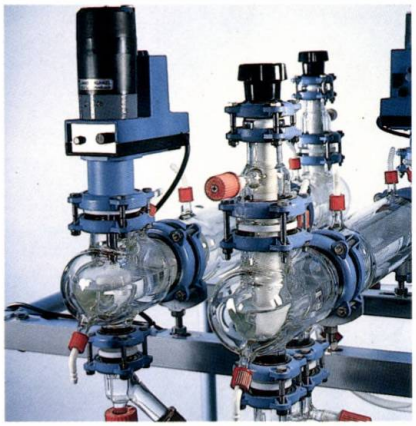
PILOT-TEC ist ein Programm mit verfahrenstechnisch optimierten Apparaten, Ausrüstungen und Anlagen für Prozesse
• der Destillation • der Rektifikation • der Absorption • der Extraktion
• des Wärmeaustausches • der chemischen und biologischen Reaktion

PILOT-TEC

PILOT-TEC ist ein Programm, in dem sich langjährige Erfahrung und Tradition in Jena bei der Herstellung von Bauteilen aus Borosilikatglas fortsetzt.

PILOT-TEC umfaßt die Entwicklung, Projektierung, Konstruktion, Fertigung, Lieferung, Montage, Inbetriebnahme und den Service von Standard- und kundenspezifischen Komplettlösungen für Apparate, Ausrüstungen und Anlagen.

PILOT-TEC beinhaltet leistungsbestimmende Bauteile mit versilbertem Hochvakuummantel, Gefäße mit Temperiermantel, Intensivwärmeaustauscher mit Mantel, pneumatisch und magnetisch betätigte Glasventile und Glasarmaturen kleiner Nennweiten.



1 Hochvakuum-Pumpstand
2 Glasmagnetventil
3 Mixer-Settler mit Temperiermantel

	1
3	2

PILOT-TEC Komponenten sind neben DURAN®-Glasbauteilen, korrosionsbeständige Dichtungen und Verbindungselemente auf der Basis des KF-Systems, von Schliffen und Glasgewinde, sowie ein umfangreiches Sortiment an Tragekonstruktionen und Komplettierungsteilen.

PILOT-TEC ist ein Programm mit verfahrenstechnisch optimierten Apparaten, Ausrüstungen und Anlagen für Prozesse

- der Destillation
- der Rektifikation
- der Absorption
- der Extraktion
- des Wärmeaustausches
- der chemischen und biologischen Reaktion

4 Mantelgefäß

DURAN® ist ein eingetragenes Warenzeichen der SCHOTT GLASWERKE, Mainz

PILOT-TEC sind Komplettlösungen einschließlich der Feld- und Prozeßleittechnik bis hin zum automatischen Betrieb von Apparaten, Ausrüstungen und Anlagen.

PILOT-TEC sind Apparate, Ausrüstungen und Anlagen, die kundenspezifisch konzipiert und realisiert werden, um Aufgaben

- in Forschungs- und Entwicklungslabors
- in Dienstleistungslabors und -technika
- in Labors und Technika der Berufs- und Akademikerausbildung
- in Produktionsstätten
  der chemischen Industrie
  der pharmazeutischen Industrie
  der Lebensmittelindustrie
- in Umweltschutzeinrichtungen der Industrie, der öffentlichen Hand und der Privatwirtschaft

zu lösen.

5 Kolonnenschüsse mit Hochvakuummant

Druckschriften-Nr. 197 · Printed in Germany

INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR 1983 ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖZPONT

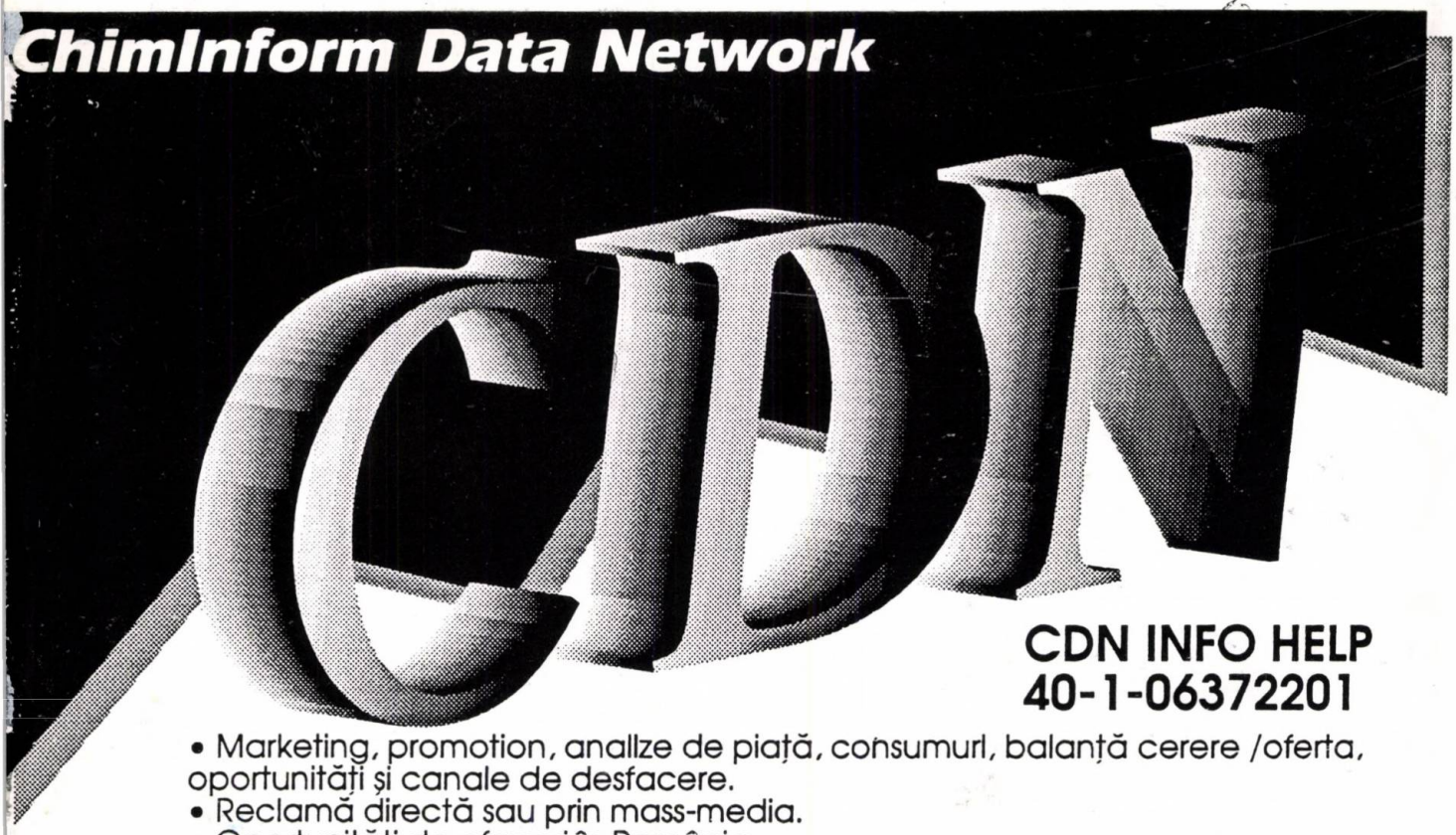
JENAerGLAS

JENAer GLASWERK GmbH · Technisches Glas
Ein Unternehmen der Schott Gruppe

Otto-Schott-Straße 13, D-07740 Jena
Bundesrepublik Deutschland
Telefon (03641) 681-651 · Telefax (03641) 681-217

JENAer GLAS

ChimInform Data Network



CDN INFO HELP
40-1-06372201

- Marketing, promotion, anallze de piață, consumurl, balanță cerere /oferta, oportunități și canale de desfacere.
- Reclamă directă sau prin mass-media.
- Oportunități de afaceri în România.
- Industrla chlmică româna și comerțul exterior.
- Profil general, de industrle chimică și comerț exterior pe diverse țări.
- Flrme producatoare și firme de comercializare, pe produse, la nivel internațional.
- Tehnologii și echipamente moderne la nivel internațional pentru un anumit produs. Tendințe în cercetare științifică și tehnlcă pe un anumit produs.
- Analiza oportunităților comerciale, de investiții și de înființare de societăți mixte.
- Prezentarea tehnologiilor celor mai avansate, cei mai buni parametri de exploatare, soluții de reducere a poluării și analize de preț
- CHEMDATE: Baza de date prlvind tehnologii chimice și petrochimice, produse, producători, cercetări și comerțul exterior în domeniu:
Predicast, World Chemical Producers, Chemical Abstract, TOTAL AGENT (profil general, capacități și tehnologii de producție ale unor firme chimice și petrochimice), PROAGENT (produse chimice șl petrochimice la scară comercială), MICROCER (microproducție și cercetare), CHEMSTANDARD (comparare calitate produse chimice și petrochimice - Fluka, Merck,. ISO, STAS), CHEMTRADE (import și export de produse chimice și petrochimice în România).
- Poșta electronică (E-Mail): BE-Mail
ROMCHANGE. Bursă de produse, investiții și oportunități de afaceri la nivel mondial
- Rețeaua de date oferite de CDN:
INTERNET, ROEARN/BITNET, CHEMNET, STN,WIN
- Biblioteca CDN
- Publicații CDN: CDN Chem News Magazines, Revista de Chimie, Revista de materiale plastice.
- Editura CDN
- TRANSLAȚIE (traducere prin computer)
- POLIGRAFIE (o rețea de imprlmare color A3)
- APPLAY (Procesare de text, paginare și procesare de imagini realizate pe computere APPLE)
- CDN ENCOUNTERS
Organizare de simpozioane, întâlniri pe linie tehnologică, contacte între specialiști și alte evenimente în care sunt implicate cadre de conducere, pe teme majore economice, tehnologice și comerciale.

Chiminform Data s.a.
MacNet Investment srl

METTLER - TOLEDO

METTLER TOLEDO

vă oferă:

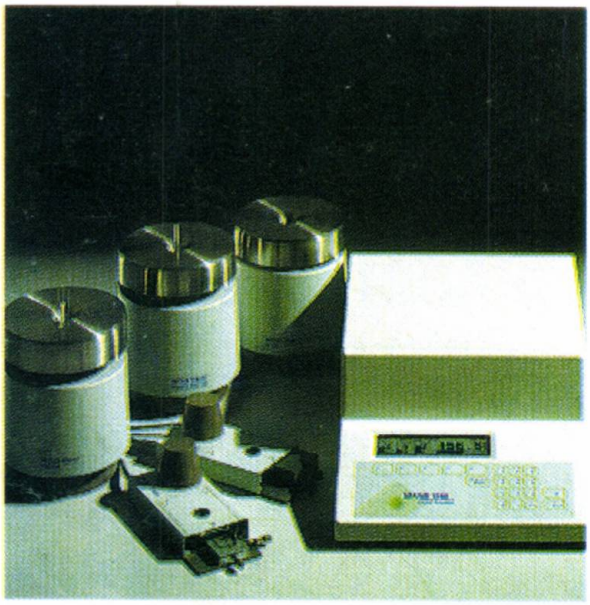
PRECIZIE ELVEȚIANĂ

- APARATE PENTRU ANALIZĂ TERMICĂ DSC, TGA, TMA

- APARATE PENTRU DETERMINAREA:

  - punctului de topire cu măsuță microscopică
  - punctului de topire cu capilar
  - punctului de înmuiere
  - punctului de fierbere
  - punctului de picurare
  - punctului de rouă

1994 JUN 30



prin:

O.F. Systems srl

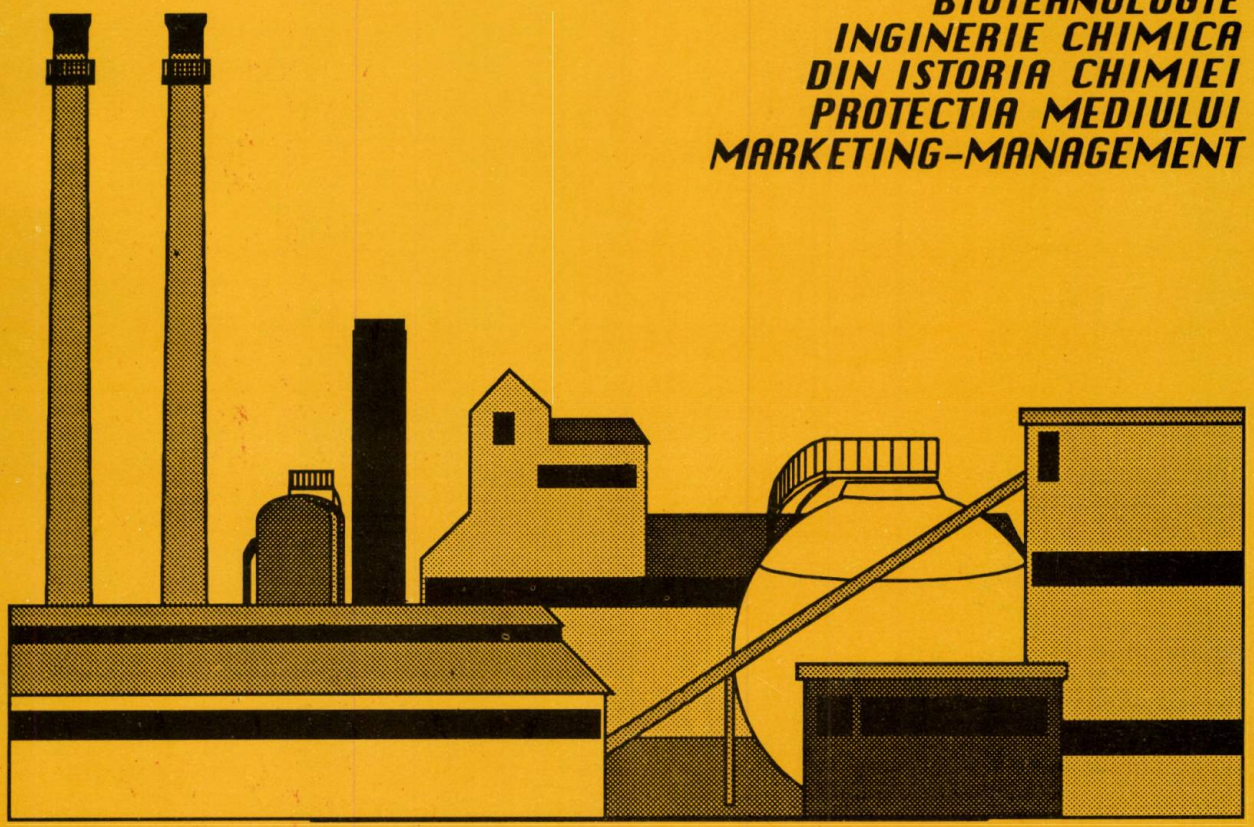
Str. AL. ŞERBĂNESCU Nr. 25
Bloc 7N, Etaj 2, Sector 1, POB 52-5
BUCUREŞTI ROMÂNIA
Telefon: 40-1-212 07 27
40-1-212 10 69
40-1-212 10 70
Fax: 40-1-212 08 31

E 1446

CHIMINFORM DATA S.A.

mai 1994, vol 45
Chem. Abs.
RCBUAU 45(5) - 1994
ISSN 0034 - 7752

CHIMIE
PETROCHIMIE
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
INGINERIE CHIMICA
DIN ISTORIA CHIMIEI
PROTECTIA MEDIULUI
MARKETING-MANAGEMENT

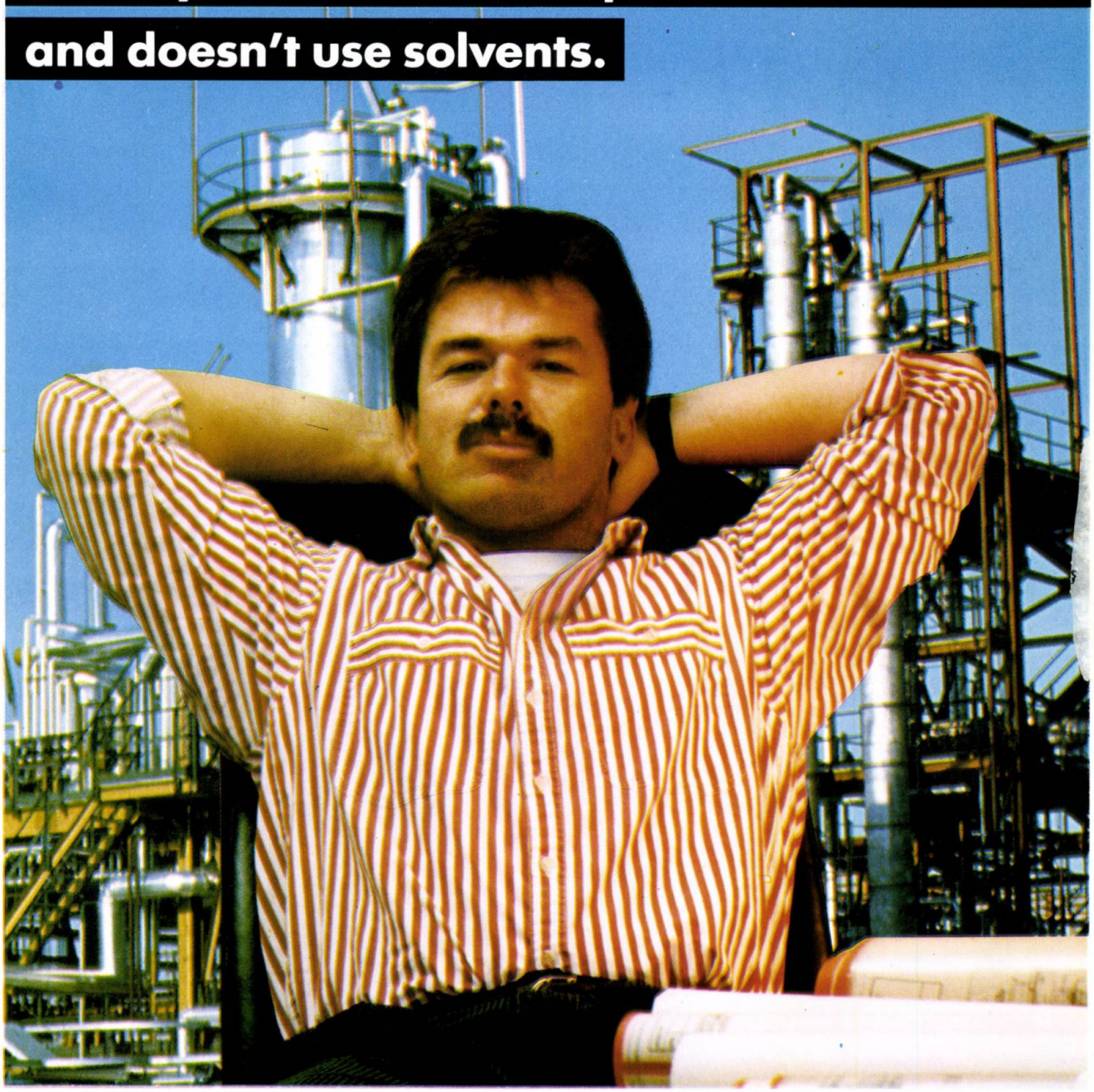


5'94

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

Our Crystallization Plant just runs and runs ...
and doesn't use solvents.



You can purify organics to ppm levels using Sulzer Chemtech's Fractional Crystallization Process. Without solvents and without crystal slurries. More than twenty industrial plants are operating round the clock, reliably and efficiently. Emission free and troublefree. There is no scale up risk with this Process. With one drum of feed we can run pilot tests to determine capital and operating costs. Or, if you need tonnage samples, you can rent our mobile demonstration plant. Just let it run while you test market ultra pure product. Sulzer Chemtech designs and builds crystallization plants worldwide.

SULZER CHEMTECH

Fractional Crystallization

CTIIe-4

Sulzer Chemtech Ltd, P.O. Box, CH-9470 Buchs, Switzerland, Phone (...41)81-756 03 11, Fax (...41)81-756 40 12

For further information please contact:
Sulzer Bucuresti, Bd. G-ral Averescu Nr. 12, Bloc 80A, Scara B, Et. III, Ap. 35, Sector 1, R-71316 Bucuresti
Phone 01/312 97 01, Fax 01/312 95 82

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

mai 1994
vol. 45, pag. 357-446
Chem. Abs.:
RCBUAU 45 (5) 357-446
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, EMIL G. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

5

A.NICOLAE, O.MAIOR şi A.PĂUN	361-367	O nouă metodă de sinteză a 4-hidroxifenetil-metilcetonei şi a unor compuşi carbonilici cu structură similară
O.CUZA, D.CARAVANIEZ şi D.ZĂVOIANU	368-373	Reacţiile 2-(2-metilpropiliden) - ciclohexanonei cu compuşi organomagnezieni. I. Reacţia 2-(2-metil-propiliden) - ciclohexanonei cu iodura de metilmagneziu
E.POPA	374-378	Derivaţi ai cumilfenolului. V. Sinteza şi studiul structurii unor baze Mannich derivate de la *p*-α-cumilfenol
L.PAPAHAGI, I.PONORAN şi V.PĂRĂUŞANU	379-384	Oxidarea *n*-alcanilor în fază lichidă cu oxigen molecular în prezenţa unor catalizatori complecşi
E.DUMITRIU, V.HULEA şi S.OPREA	385-389	Transalchilarea toluenului cu mesitilen. Studiu cinetic
E.PURICEL	390-394	Contribuţii la separarea dimetilftalaţilor
T.LASZLO	395-400	Compararea formelor electrice ale moleculelor
T.DOBRE, O.FLOAREA şi R.DIMA	401-408	Obţinerea sulfului din minereuri vulcanice prin prelucrare termică a suspensiilor de concentrat. I. Cercetări de laborator
M.BELCU şi E.PINCOVSCHI	409-414	Compoziţia optimă a gazelor în instalaţiile pentru fabricarea acidului sulfuric
R.Z.TUDOSE, S.PETRESCU şi L.POPOVICI	415-422	Transfer de căldură în filme subţiri. I. Coeficienţi individuali
M.DUMITRESCU, G.ISBĂŞESCU şi M.PECULEA	423-429	Comportarea în regim dinamic a unui schimbător de căldură în contracurent
E.HOPÎRTEAN, L.OLENIC şi L.OLENIC	430-432	Determinarea cuprului din soluţiile de cuprare chimică
A.X.LUPEA şi D.OPRESCU	433-436	Determinarea volumetrică şi potenţiometrică a hidrazinelor cu *p*-carboxibenzensulfondicloramida

Biotehnologie 437● Brevete 394,436● Documentare 444● Recenzii 378

CONTENTS

A. NICOLAE, O. MAIOR, A. PĂUN
A New Method for 4-Hydroxyphenetylmethylketone Synthesis, as Well as for the Synthesis of Some Carbonyl Compounds Having a Similar Structure 361

O. CUZA, D. CARAVANIEZ, D. ZĂVOIANU
2-(2-Methylpropyliden)-Cyclohexanone Reaction with Organomagnesium Compounds. I. 2-(2-Methylpropyliden)-Cyclohexanone Reaction with Methylmagnesium Iodide 368

E. POPA
Cumylphenol Derivatives. V. Synthesis and Structure Study of Some Mannich Bases Derived from p-α-Cumylphenol 374

L. PAPAHAGI, I. PONORAN, V. PĂRĂUȘANU
Liquid-phase Oxydation of n-Alkanes with Molecular Oxygen in the Presence of Some Complex Catalysts 379

E. DUMITRIU, V. HULEA, S. OPREA
Toluene Transalkylation with Mesitylene. A Kinetic Study 385

E. PURICEL
Contributions to Dimethylphthalates Separation 390

T. LASZLO
Comparison of the Molecules Electric Shapes 395

T. DOBRE, O. FLOAREA, R. DIMA
Sulphur Recovery from Volcanic Rocks by Thermally Processing the Concentrate Suspensions 401

M. BELCU, E. PINCOVSCHI
Gas Optimum Composition in the Sulphuric Acid Plants 409

R.Z. TUDOSE, S. PETRESCU, L. POPOVICI
Heat Transfer in Thin Films. I. Individual Coefficients 415

M. DUMITRESCU, G. ISBĂȘESCU, M. PECULEA
Coutercurrent-Flow Heat-Exchanger Behaviour in a Dynamic Regime 423

E. HOPÂRTEAN, L. OLENIC, L. OLENIC
Copper Determinations in the Chemical Copper Coating Solutions 430

A.X.LUPEA, D. OPRESCU
Hydrazines Volumetric and Potentiometric Determination with p-Carboxybenzenesulphone-dichloroamide 433

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to adress to:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

A.NICOLAE, O.MAIOR , A.PĂUN
Une nouvelle méthode de synthèse de la synthèse de la 4-hydroxyphénetylméthylcétone et de quelques composés carboniliques à structure similaire 361

O.CUZA, D.CARAVANIEZ, D.ZĂVOIANU
Réactions de la 2-(2-méthylpropylidène)-cyclohexanone à composés organiques à magnésium. I. Réaction de la 2-(méthyle-propylidiène) cyclohexanone à l'iodure de méthylemagnésium 368

E.POPA
Dérivés du cumilphénol.V.Synthèse et étude de la structure de quelques bases Mannich, dérivées du *p*-α- cumilphénol 374

L.PAPAHAGI, I.PONORAN , V.PĂRĂUȘANU
Oxydation des n-alcans en phase liquide à oxygène moléculaire en présence de quelques catalyseurs complexes 379

E.DUMITRIU, V.HULEA , S.OPREA
Transalkylation du toluène à mésitylène. Etude cinétique 385

E.PURICEL
Contributions à la séparation des diméthylphtalates 390

T.LASZLO
Comparaison des formes électriques des molécules 395

T.DOBRE, O.FLOREA , R.DIMA
Obtention du soufre des minerais volcaniques par traitement thermique volcaniques par traitement thermique des suspensions de concentré 401

M.BELCU, E.PINCOVSCHI
Composition optimale des gaz dans les instalations pour la fabrication de l'acide sulfurique 409

R.Z.TUDOSE, S.PETRESCU, L.POPOVICI
Transfert de chaleur en films minces. I.Coefficients individuels 415

M.DUMITRESCU,G.IZBĂŞESCU, M.PECULEA
Comportement en régime dynamique d'un échangeur de chaleur en contracoutant 423

E.HOPÎRTEAN, L.OLENIC , L.OLENIC
Détermination du cuivre des solutions de cuivrage chimique 430

A.X.LUPEA, D.OPRESCU
Détermination volumètrique et potentiomètrique des hydrazines avec la *p*-carboxybènzensulfondichloramide 433

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitees a s`addresser a:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

A. NICOLAE, O. MAIOR, A. PĂUN
Eine neue Methode zur Synthese des 4-Hydroxyphenylmethylketons und einiger karbonylischer Verbindungen mit gleichartiger Struktur. 361

O. CUZA, D. CARAVANIES, D. ZĂVOIANU
Die Reaktionen des 2 - (2 - Methylproylyden) - Zyklohexanons mit organomagnezischen Verbindungen 368

E. POPA
Derivate des Kumylphenols V Synthese und Studium betreffend die Struktur einiger Mannich - Basen, Derivate des *p* - α - Kumylphenols 374

L. PAPAHAGI, I. PONORAN, V. PĂRĂUŞANU
Oxydation der n - Alkane in flüssiger Phase mit molekulärem Sauerstoff, in Anwesenheit einiger komplexer Katalysatorenm. 379

E. DUMITRIU, V. HULEA, S. OPREA
Transalkylierung des Toluols mit Mesytylen. Kinetisches Studium. 385

E. PURICEL
Beiträge zur Trennung der Dimethylphtalate 390

T. LASZLO
Vergreich der elektrischen Formen der Molekülе 395

T. DOBRE, O. FLOAREA, R. DIMA
Erhaltung des Schwefels aus vulkanischen Erzen durch thermische Bearbeitung der Konzentratniederschläge 401

M. BELCU, E. PINCOVSCHI
Optimale Zusammensetzung der Gase in Anlagen in welchen Schwefelsäure hergestellt wird 409

R. Z. TUDOSE
Wärmeübertragug in dünnen Filmen. I. Individuelle Koeffizienten. 415

M. DUMITRESCU, G. ISBĂŞECSCU, M. PECULEA
Verhalten eines Wärmeaustauschers im dymanischen Zustand, im Gegenstrom. 423

E. HOPÎRTEAN, L. OLENIC, L. OLENIC
Bestimmung des Kupfers aus den Lösungen für chemische Kupferung 430

A. X. LUPEA, D. OPRESCU
Volumetrische und potenticmetrische Bestimmung der Hydrazyne mit *p*- Karboxybenzolsulphandichloramyd 433

Zwecs Kontaktaufnahme mit dem Verfassern, wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

А. НИКОЛАЕ, О. МАЙОР А. ПЭУН
Новый метод синтеза 4 -оксифенетилметилкетона и некоторых карбонильных соединений с подобной структурой 361

О. КУЗА, Д. КАРАВАНИЕЗ, Д. ЗЭВОЯНУ
Реакции 2 - (2 -метилпропилиден) - циклогексанона с органомагнезиальными соединениями. Ш. Реакция 2 - (2 - метилпропилиден) циклогексанона метилмагний йодидом 368

Е. ПОПА
Производные кумилфенола. V. Синтез и изучение структуры некоторых оснований Манниха производные от *p*- α- кумилфенола 374

Л. ПАПАХАДЖИ, И. ПОНОРАН, В. ПЭРЭУШАНУ
Окисление т-алканов в жидкой фазе с молекулярным кислородом в присутствии некоторых комплексных катализаторов 379

Е. ДУМИТРИУ, И. ХУЛЯ, С. ОПРЯ
Трансалкилирование толуола с мезитиленом. Кинетическое исследование 385

Е. ПУРИЧЕЛ
Вклад в выделении диметилфталатов 390

Т. ЛАСЛО
Сравнение электрических форм у молекул 395

Т. ДОБРЕ, О. ФЛОАРЯ, Р. ДИМА
Серодобывание из вулканической руды термообработкой суспензии концентрата 401

М. БЕЛКУ, Е. ПИНКОВСКИ
Оптимальный состав газов в устройствах производства серной кислоты 409

П. З. ТУДОСЕ, С. ПЕТРЕСКУ, Л. ПОПОВИЧ
Теплопередача у тонких плёнок. I. Индивидуальные коэффициенты 415

М. ДУМИТРЕСКУ, Г. ИЭБЭШЕСКУ, М. ПЕКУЛЯ
Поведение при динамическом режиме теплообменика в промежутоке 423

Е. ХОРЫРТЯН, Л. ОЛЕНИК, Л. ОЛЕНИК
Определение меди в медненных химических растворах 430

А. К. ЛУПЯ, Д. ОПРЕСКУ
Объёмное потенциометрическое определение гидразинов с *p*-карбоксибензолсульфодихлорамидом 433

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

ANCA NICOLAE
OVIDIU MAIOR
ADRIAN PĂUN

O nouă metodă de sinteză a 4-hidroxifenetilmetilcetonei şi a unor compuşi carbonilici cu structură similară

C.Z.:547. 385. 3

4-Hydroxyphenetylmethylketone (4-(4'-hydroxyphenyl)-2-butanone) is a natural compound available in the raspberry juice, with characteristic organoleptic properties. The paper presents a new synthesis method for this ketone, namely the 4-hydroxybenzyl alcohol reaction with sodium acetylacetonate. The method was also applied to the synthesis of some 4-hydroxyphenetylmethylketones with various substituents on the aromatic ring.

4 - Hidroxifenetilmetilcetona [4-(4'-hidroxifenil)-2-butanona] este un compus natural, izolat în anul 1961 din sucul de smeură, contribuind în mare măsură la aroma acestui fruct [1].

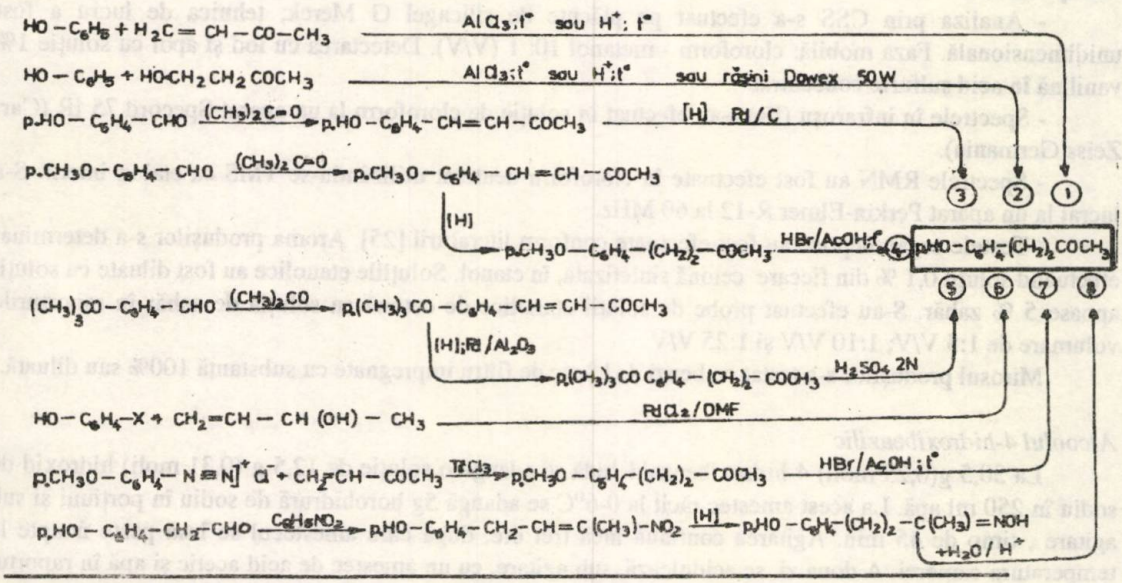
În prezent, 4-hidroxifenetilmetilcetona, datorită proprietăţilor organoleptice caracteristice este folosită ca aromatizant în industria alimentară [2-4] şi farmaceutică [5,6], iar unii derivaţi ai săi cu proprietăţi de feromoni pot fi utilizaţi în agricultură, la combaterea unor insecte dăunătoare [7-12].

Importanţa practică a acestui compus natural, denumit şi "cetona smeură", a determinat ca în ultima decadă să se intensifice cercetările în vederea elaborării unor noi sinteze ale acestei substanţe. Principalele metode de sinteză ale "cetonei smeură" sunt sistematizate în schemele 1,2.

În schema 1, în reacţia dintre fenol şi metilvinilcetonă - metoda 1 - se obţine cetona cu un randament de 46-84% în funcţie de natura catalizatorului utilizat [13-15].

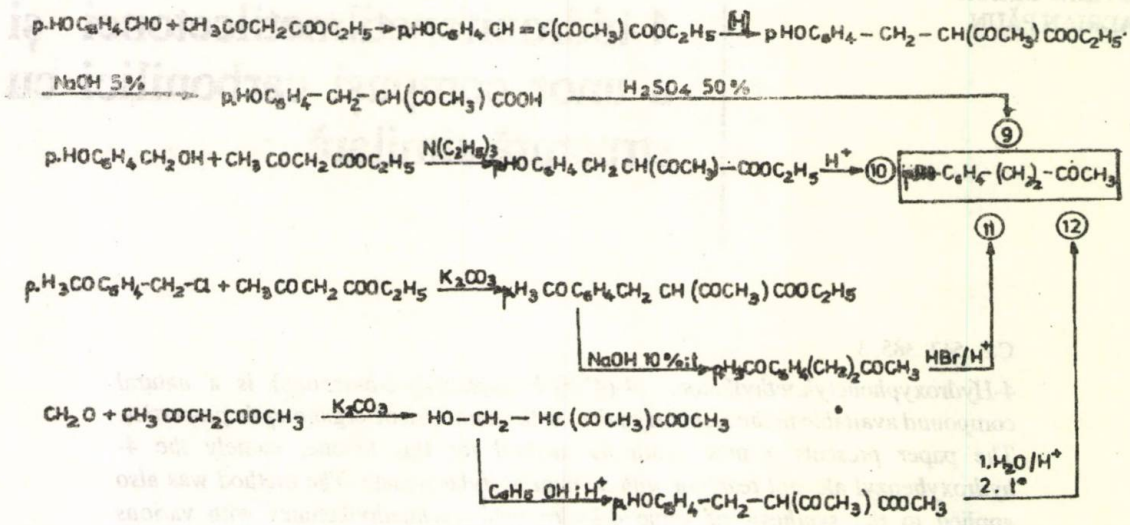
Dezavantajul metodei constă în utilizarea metilvinilcetonei, substanţă lacrimogenă şi toxică care are tendinţă de polimerizare. Utilizarea 3-cetobutanolului în reacţia cu fenolul folosind un catalizator acid (acizi minerali, catalizatori Friedel-Crafts sau răşini Dowex-50 w) duce la cetona smeură cu un randament de 60-70% [9,16, 17].

Schema 1



Prof.dr.OVIDIU MAIOR, conf.dr.ANCA NICOLAE, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie;
Chim.ADRIAN PĂUN - Întreprinderea de Gospodărire a Apelor - Bucureşti.

Schema 2



Dezavantajul metodei constă în faptul că 3-cetobutanolul dă reacţii secundare cu formare de răşini. În vederea micşorării tendinţei de polimerizare şi deci a creşterii gradului de selectivitate a reacţiei se indică necesitatea măririi raportului molar fenol: 3-cetobutanol chiar până la 10[16,17]. În metodele 3-8 se obţine cetona smeură cu randamente de peste 50%, dar sintezele prezintă dificultăţi legate de numărul mare de etape de lucru [18-20]. În metodele 3-5 şi 8 o etapă dificilă în sinteza cetonei smeură reprezintă hidrogenarea selectivă la dubla legătură carbon-carbon, care necesită catalizatori pe bază de Nichel-Raney, paladiu sau platină. În urma reacţiei de reducere se obţin şi produşi secundari, care îngreunează separarea cetonei din amestecul de reacţie [9].

La metodele 4 şi 7 sunt necesare precauţii suplimentare legate de utilizarea acidului bromhidric sau clorurii de aluminiu folosite în etapa de demetilare [13,15].

Laborioase sunt şi metodele 9-12 de sinteză a cetonei smeură din schema 2 utilizând ca materie primă acetilacetatul de etil sau metil în reacţiile de condensare cu p-hidroxibenzaldehidă în mediu bazic, alcool p-hidroxibenzilic, clorură de anisil sau cu fenol în prezenţă de formaldehidă [22-24]. Metodele 9-12 implică mai multe etape intermediare, iar cetona smeură se obţine cu un randament sub 50%.

Partea experimentală

În vederea sintezei hidroxifenetilmetilcetonelor s-au preparat şi alcoolii hidroxibenzilici corespunzători.

- Analiza prin CSS s-a efectuat pe plăcuţe de silicagel G Merck; tehnica de lucru a fost unidimensională. Faza mobilă: cloroform - metanol 10: 1 (V/V). Detectarea cu iod şi apoi cu soluţie 1% vanilină în acid sulfuric concentrat.

- Spectrele în infraroşu (IR) s-au efectuat în soluţie de cloroform la un aparat Specord 75 IR (Carl Zeiss Germania).

- Spectrele RMN au fost efectuate în cloroform deuterat utilizându-se TMS ca etalon intern. S-a lucrat la un aparat Perkin-Elmer R-12 la 60 MHz.

- Testele organoleptice au fost efectuate conform literaturii [25]. Aroma produşilor s-a determinat efectuând soluţii 0,1 % din fiecare cetonă sintetizată, în etanol. Soluţiile etanolice au fost diluate cu soluţii apoase 5 % zahăr. S-au efectuat probe de soluţii etanolice de cetonă cu soluţia de zahăr în raporturile volumare de 1:5 V/V; 1:10 V/V şi 1:25 V/V.

Mirosul produşilor s-a testat cu benzi de hârtie de filtru impregnate cu substanţă 100% sau diluată.

Alcoolul 4-hidroxibenzilic

La 30,5 g(0,25 moli) 4-hidroxibenzaldehidă se adaugă o soluţie de 12,5 g (0,31 moli) hidroxid de sodiu în 250 ml apă. La acest amestec răcit la 0-6°C se adaugă 5g borohidrură de sodiu în porţiuni şi sub agitare , timp de 45 min. Agitarea continuă încă trei ore, după care amestecul se lasă peste noapte la temperatura camerei. A doua zi, se acidulează, sub agitare, cu un amestec de acid acetic şi apă în raportul volumar 1: 1 până la un pH 4,5. Precipitatul format se filtrează la trompă, se spală cu 50 ml apă rece şi se usucă.

Se obţin 24 g. Randament de reacţie 77,4%. Alcoolul 4-hidroxibenzilic recristalizat din apă are t.t =110-11°C.

Mersul reacţiei de reducere s-a urmărit prin CSS. Alcoolul prezintă o coloraţie roşie - vişinie, în timp ce p.hidroxibenzaldehida are o coloraţie oranj.

Alcoolul 3-metoxi-4-hidroxibenzilic se obţine din vanilină prin reducere cu borohidrură de sodiu în mod similar ca în cazul sintezei alcoolului 4-hidroxibenzilic. În sinteză s-a pornit de la 38 g (0,25 moli) vanilină şi s-au obţinut 34 g alcool brut. Randament de reacţie 88%. Alcoolul 3-metoxi-4-hidroxibenzilic s-a recristalizat din benzen obţinându-se cristale albe cu t.t 113-114°C.

Alcoolul 3,5-dimetil-4-hidroxibenzilic

Din 11,25 g (0,075 moli) 3,5-dimetil-4-hidroxibenzaldehidă (nota 1) conform metodei de mai sus se obţin 8,75 g produs brut. Randament de reacţie 77%. Alcoolul 3,5-dimetil-4-hidroxibenzilic recristalizat din apă are t.t 105 - 106°C.

Nota 1. 3,5-Dimetil-4-hidroxibenzaldehida s-a sintetizat prin reacţia de formilare a 2,6-dimetilfenolului.

Un amestec format din 35 g (0,287 moli) dimetilfenol, 44 g (0,314 moli) urotropină şi 140 ml acid acetic 50% se refluxează 3,5 h. La acest amestec se adaugă 140 ml H_2SO_4 50% şi se mai refluxează 15 min. Amestecul se răceşte şi se toarnă în apă cu gheaţă. Solidul se filtrează, se spală cu apă. Se obţin 40 g cu t.t. 115-116°C. Randament de reacţie 93%.

3,5-Dimetil-4-hidroxibenzaldehida se recristalizează din etanol 50% obţinându-se cristale cu t.t. 116-117°C. În literatură se indică t.t. 112-114°C [26] , 115-116°C [27].

Puritatea aldehidei s-a urmărit prin CSS când s-a folosit sistemul de developare cloroform - alcool metilic 5: 0,5 (V/V) iar pentru vizualizare s-a utilizat iod şi apoi o soluţie de 2,4-dinitrofenilhidrazină.

Acetilacetona sodată

La 100 g (1 mol ; 102,8 ml) acetilacetonă (2,4-pentandionă) se adaugă în porţiuni şi sub agitare 40 g (1 mol) hidroxid de sodiu în 50 ml apă. Amestecul de reacţie se lasă peste noapte la frigider şi apoi se filtrează. Filtratul obţinut se spală cu cantităţi mici de metanol răcit în prealabil. Acetilacetona sodată obţinută se usucă la presiune redusă. Se obţin 85,4 g. Randament de reacţie 70%.

Sinteza 4-hidroxifenetilmetilcetonei (cetona smeură)

La 14 g (0,11 moli) acetilacetonă sodată în 100 ml etanol se adaugă în porţiuni 10,5 g (0,08 moli) alcool 4-hidroxibenzilic. Amestecul se refluxează. După aproximativ 6 h de refluxare, se filtrează acetatul de sodiu format şi la amestecul de reacţie se mai adaugă 4 g (0,03 moli) acetilacetonă sodată. Se continuă refluxarea încă 6 h, apoi amestecul se răceşte, se filtrează, iar soluţia alcoolică se concentrează prin distilare la presiune scăzută. Reziduul se toarnă în 120 ml apă, se extrage de patru ori cu câte 20 ml cloroform. Extractele cloroformice se usucă pe sulfat de magneziu anhidru şi se concentrează la presiune scăzută. Se obţin 8,9 g cristale cu t.t. 73-76°C. Randament de reacţie 64%.

Produsul brut s-a recristalizat din apă obţinându-se cristale albe aciculare cu t.t. 82-83°C valori concordante cu datele din literatură [12-16; 21,22]. Cetona smeură se poate purifica şi prin distilare la presiune redusă (t.f. 180-190°C/5 mm Hg) sau prin cromatografie pe coloană folosind ca etapă staţionară silicagel RC (70-160 microni). Faza mobilă: clorură de metilen - metanol, în raport volumar 12: 1 (V/V). Fracţiile colectate se urmăresc prin CSS.

Puritatea 4-hidroxifenilmetilcetonei a fost confirmată prin CSS. Developarea s-a realizat ca în cazul alcoolului p-hidroxibenzilic. La vizualizare se observă un singur spot brun care în timp devine albastru intens (R_f = 0,55).

În spectrul IR efectuat în soluţie de cloroform apar pe lângă o serie de benzi de vibraţie caracteristice nucleului aromatic, grupărilor metil şi metilen, vibraţia de valenţă a grupei carbonil υ C =0 la 1690 cm^{-1} şi o bandă la 3500 cm^{-1} corespunzătoare υOH fenolic asociat.

În spectrul RMN efectuat în $CDCl_3$ apar următoarele semnale: δ = 2,17 ppm (3H metil); 2,76 ppm (4H metilenic); 6,7-7,2 ppm (4H aromatic).

Sinteza 3-metoxi-4-hidroxifenetilmetilcetonei (gingerona)

Sinteza s-a efectuat conform metodei generale dată la cetona smeură, numai timpul de reflux a fost de 10 h. În reacție s-au introdus 13 g (0,08) moli) alcool 3-metoxi-4hidroxibenzilic și s-a obținut un lichid uleios, care s-a distilat la presiune scăzută. Se obțin 10 g produs uleios ce la rece cristalizează. Randament de reacție 60%.

3-Metoxi-4-hidroxifenetilmetilcetona (gingerona) s-a purificat prin redistilare la presiune redusă. T.f. 172-174°C/6 mm Hg; t.t. 42-43°C.

În CSS, efectuată ca în cazul catonei smeură, se constată un singur spot de culoare mov, ce se transformă după un timp în albastru-închis. (R_f = 0,58).

În spectrul IR (soluție de cloroform) apare banda caracteristică grupării carbonil νC=O la 1693 cm^{-1} și 3500 cm^{-1} pentru νOH fenolic asociat., iar în spectrul RMN efectuat în $CDCl_3$ apar semnalele δ = 2,13 ppm (3H metil); 2,78 ppm (4H metilenic) 6,46-6,89 ppm (3H aromatic). Valorile din spectrul RMN sunt concordante cu datele din literatură [28].

Sinteza 3,5-dimetil-4-hidroxifenetilmetilcetonei

S-a lucrat conform metodei generale dată la cetona smeură; timpul de refluxare a fost de 8 h. S-a lucrat pe 19,2 g (0,126 moli) alcool 3,5-dimetil-4-hidroxibenzilic și s-a obținut un lichid brun, care s-a distilat la presiune scăzută. Se obțin 19 g. Randament de reacție 79%. 3,5-Dimetil-4-hidroxifenetilmetilcetona se purifică prin recristalizare din alcool etilic-apă în raportul volumar de 1: 3 (V/V) obținându-se cristale cu t.t. 66-67°C.

La CSS, efectuată ca la cetona smeură, se observă un singur spot de culoare violet-albastră. (R_f = 0,65).

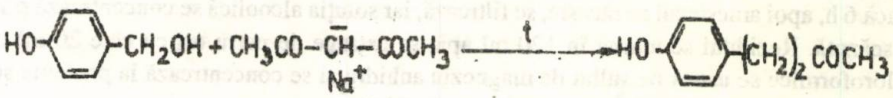
În spectrul IR (cloroform) apare banda caracteristică grupării carbonil υC=O la 1690 cm^{-1} și 3540 cm^{-1} pentru gruparea νOH fenolic asociat.

În spectrul RMN efectuat în $CDCl_3$ apar semnalele δ = 2,08 ppm (3H metil); 2,2 ppm (6H metil din pozițiile 3 și 5 ale nucleului benzenic); 2,70 ppm (4H metilenic); 6,7 ppm (2H aromatic).

Rezultate

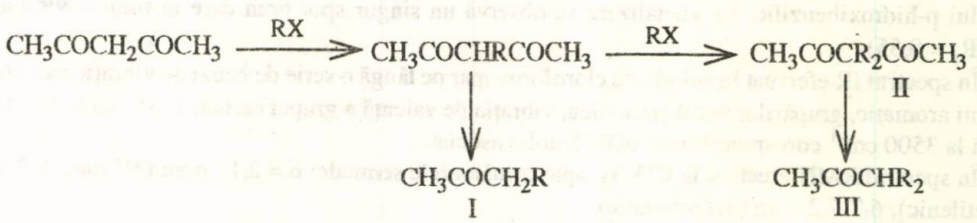
La sinteza cetonei smeură, din datele expuse, rezultă că unele metode de obținere implică un număr mai mare de etape de lucru, altele sunt procedee laborioase, iar în unele cazuri randamentul de reacție în produs finit este sub 50%. Cercetările efectuate au urmărit găsirea unei noi metode de sinteză pentru cetona smeură.

Modul de lucru propus necesită o singură etapă și anume condensarea acetilacetonei sodate cu alcoolul p-hidroxibenzilic în mediu de etanol.



În literatura de specialitate [25,29] este indicată utilizarea acetilacetonei la sinteza unor cetone de tip CH_3COCH_2-R printr-un procedeu de alchilare - scindare. Metoda constă în tratarea acetilacetonei cu halogenuri de alchil în mediu bazic, iar derivatul alchilat este scindat cu carbonat de potasiu în mediu alcoolic conform schemei 3 [25,29].

Schema 3



unde: R= $-CH_2-C_6H_5$; $-CH_2-C(CH_3)=CH_2$; $-nC_4H_9$;
$-CH_2-C_6H_4X$ (Br, Cl, F, NO_2)

Randamentele de reacție în cetona I sunt între 28-78%. Dezavantajul metodei constă în formarea de produși secundari (ca de exemplu compușii II și III), iar izolarea cetonei I din masa de reacție implică transformarea ei în semicarbazona corespunzătoare [30].

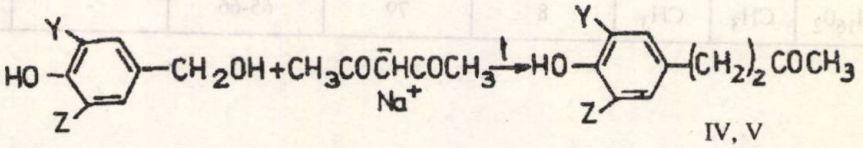
În cazul sintezei propuse în acest articol se lucrează cu acetilacetona sodată și se obține cetona smeură, cu un randament de 64%. În vederea îmbunătățirii randamentului de reacție s-a variat raportul molar între acetilacetona sodată și alcoolul p-hidroxibenzilic, s-a înlocuit etanolul ca mediu de reacție cu alți solvenți (metanol, izopropanol sau dimetilformamidă) și de asemenea, s-a lucrat și în prezență de carbonat de potasiu.

Aceste modificări nu au dus la îmbunătățiri importante ale randamentului. În încercările efectuate s-a constatat că timpul de reacție favorabil acestei sinteze este de 12 h de reflux.

Sinteza cetonei smeură prin această reacție implică, probabil, formarea unui intermediar chinometanic menționat și în unele reacții de scindare în mediu alcalin ale unor uretani substituiți [31]. Colorarea amestecului de reacție în roșu intens și apoi în brun-roșu poate constitui un indiciu al formării unui asemenea intermediar, care ulterior poate suferi și autocondensări.

Acetilacetona sodată reprezintă o materie primă potrivită pentru sinteza în laborator a cetonei smeură.

În încercările efectuate s-a urmărit extinderea acestei metode și în cazul sintezei unor cetone cu structură similară.În acest sens, s-a condensat acetilacetona sodată cu alcolii 3-metoxi-4-hidroxibenzilic și 3,5-dimetil-4-hidroxibenzilic, obținându-se 4-hidroxifenetilmetilcetonele substituite corespunzătoare IV și V conform reacției următoare:

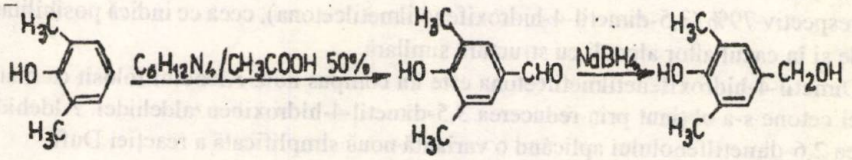


IV, V

unde: IV Y = H; Z = OCH_3

V Y = Z = CH_3

Randamentul de reacție în sinteza cetonei IV (gingerona) este de 60% , iar în cazul cetonei V de 75%. Se menționează că 3,5-dimetil-4-hidroxifenetilmetilcetona (compusul V) este un produs nou, iar alcoolul folosit în sinteză se obține prin reducerea 3,5-dimetil-4-hidroxibenzaldehidei. Aldehida s-a sintetizat prin formilarea 2,6-dimetilfenolului aplicându-se o variantă a reacției Duff simplificată față de datele din literatură [32].



3,5-Dimetil-4-hidroxibenzaldehida se reduce cu borohidrură de sodiu la alcoolul corespunzător, care se condensează cu acetilacetona sodată în aceleași condiții ca în cazul sintezei cetonei smeură.

Cercetările întreprinse asupra parametrilor de reacție în cazul sintezei 4-hidroxifenetilmetilcetonelor substituite indică valori diferite pentru timpul de refluxare conform indicațiilor din tabelul 1. Acest parametru - timpul de reacție - a fost urmărit prin metoda cromatografiei în strat subțire (CSS).

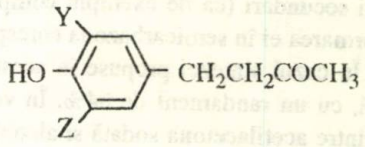
4-Hidroxifenetilmetilcetonele substituite obținute prin această metodă s-au purificat prin distilare la presiune scăzută și apoi prin recristalizare. Temperaturile de topire ale cetonelor sintetizate sunt trecute în tabelul 1. Confirmarea structurii moleculare a compușilor obținuți s-a efectuat prin spectre IR și RMN.

Experiențele preliminare au arătat posibilitatea extinderii acestei reacții și la alcoolul anisic, deci la sinteza 4-metoxifenetilmetilcetonei. Sinteza acestor 4-hidroxifenetilmetilcetone substituite s-a efectuat și în vederea constatării unor influențe exercitate de diverși substituenți grefați pe nucleul benzenic asupra proprietăților organoleptice ale acestor compuși. Este cunoscut faptul că poziția reciprocă a celor două grupări -OH și $-CH_2CH_2COCH_3$ pe nucleul benzenic determină proprietăți organoleptice, care sunt mai pregnante în cazul localizării acestora în poziția para [1].

Reprezentativă este cetona smeură cu un gust și un miros caracteristic.3,5-Dimetil-4-hidroxifenetilmetilcetona este o substanță inodoră. Gingerona prezintă un slab miros de smeură și un gust iute, care devine mai puțin sesizabil în cazul 3,5-dimetilfenetilmetilcetonei.

Tabelul 1

4- HIDROXIFENETILMETILCETONE



Nr.	Cetona			Timp de reacție	Randament, %	Temperatură de topire, ^0C		Indicații de literatură
	Formula	Y	Z			exp.	lit.	
1	$C_{10}H_{12}O_2$	H	H	12	64	82-83	80,5-81,5 81-82 81,5-82,5 82-83 83-85	16 15;22 14 12 21
2.	$C_{11}H_{14}O_3$	H	OCH_3	10	60	42-43	41-42	1; 33-35
3.	$C_{12}H_{16}O_2$	CH_3	CH_3	8	79	65-66	-	-

Concluzii

- Aplicațiile practice ale 4-hidroxifenetilmetilcetonei (cetona smeură) au impus găsirea unor noi metode de sinteză pentru acest compus.

- Noua metodă constă în condensarea acetilacetonei sodate cu alcoolul 4-hidroxibenzilic. Reacția are loc într-o singură etapă, iar cetona smeură se obține cu un randament de 64%.

- Aplicarea acestei metode în cazul alcoolilor 3-metoxi-4-hidroxibenzilic și 3,5-dimetil-4-hidroxibenzilic conduce la obținerea 4-hidroxifenetilmetilcetonelor substituite cu randamente de 60% (gingerona), respectiv 79% (3,5-dimetil-4-hidroxifenetilmetilcetona), ceea ce indică posibilitatea extinderii acestei metode și în cazul altor alcooli cu structură similară.

- 3,5-Dimetil-4-hidroxifenetilmetilcetona este un compus nou. Alcoolul folosit ca materie primă în sinteza acestei cetone s-a obținut prin reducerea 3,5-dimetil-4-hidroxibenzaldehidei. Aldehida s-a obținut prin formilarea 2,6-dimetilfenolului aplicând o variantă nouă simplificată a reacției Duff.

- Testele organoleptice efectuate pe cetonele sintetizate arată că introducerea unor substituenți în nucleul benzenic al cetonei smeură, ca de exemplu gruparea metoxi în poziția 3 (gingerona) sau grupările metil în pozițiile 3 și 5 (3,5 - dimetil-4-hidroxifenetilmetilcetona), determină o diminuare accentuată a aromei acestui compus.

Bibliografie

1. WINTER, M., Helv. Chim. Acta **44**, 1961, p.2110
2. ELIN-CEAUȘESCU, V., RĂDOIAȘ, G. și CĂDARIU, T., Odorante și aromatizante - chimie - tehnologie, aplicații, Ed.Tehnică, București, 1988, p.130
3. WIKTOROVA, C.K., KALASHNIKOVA, I.A., IUSHCHENKO, E. Ya, LAVROVA, L.G., SHARKUNOV, M., DEINCKA, T.A., OSIPOVA, K.A. și MOSKVINA, V.P., USSR. Su 1981, 858719, Chem. Abstr. **96**, 33644j, 1982
4. LANS, D.G., HARPER, R. și GROFFTHS, N.M., Flavour.Ind. **12**, 1970, p. 842
5. BASQUIN, S. și TRAINEL, M., Sci. Tech. Pharm., **3**, 1974, p. 413; Chem.Abstr. **82**, 160155, 1975
6. BASQUIN, S., GUYOT, A.M., GUYOT, J.C. și TRAISNELL, M., Bull. Soc. Pharm., Lille, **4**, 1972, p.153; Chem.Abstr., **80**, 30638, 1974
7. GAUNT, J.F., SHARATT, M., COLLEY, J., LAUSDOWN, A.B.G. și GROSSO, P., Food Cosmet. Toxicol., **8**, 1970, p.349

8. METCALF,R.L., MITCHELL, W.C. şi METCALF, E.R., Proc. Natl. Acad. Sci., USA **80**, 1983, p.3143; Chem.Abstr. **99**, 36298m, 1983
9. ALEXANDER,B.H., BEROZA, M., ODA, T.A., STEINER, L.F., MIYASHITO, D.H. şi MITCHELL, W.C., J. Agric. Food. Chem., **10**, 1962, p. 270
10. DREW, R.A.J. şi HOOPER, G.H.S., J. Aust. Entomol. Soc., **20**, 1981, p.2011
11. CHAMBERS, D.L., OHIMATA, K., FUJIMOTO, M. şi KASHIWAI, S., J. Econ. Entomol, **61**, 1972, p.279; Chem.Abstr. **76**, 122951, 1972
12. MOLDOVANSKAIA, G.I., Maslo. Zhir. Prom., 1981, p.27; Chem.Abstr., **96**, 85168, 1982
13.PORSCH, F., Brevet Germania, 1960, 1079065
14. PORSCH. F., Brevet Germania, 1961, 1098951
15. PORSCH. F., Brevet Germania, 1959, 876684
16. FISCHER, R. şi KÖRNIG, W., Brevet Germania, 1973, 2145308
17. YAMAMOTO, Y., NISHIKAWA, M. şi TANABE, Y.M.K., Brevet., 1982, 3028917A1
18. MELPOLDER, J.B. şi HECK, R.F., J.Org.Chem., **41**, 1976, p.265
19. CHALK, A.J. şi MAGENNIS, S.A., J.Org. Chem., **41**, 1976, p.1206
20. CITTERIO, A. şi VASMARA, F., Synthesis **4**, 1980, p.291
21. HOFFMAN, W. şi NEUHOFEN, D.E., Brevet Germania, 1981, 3015359
22. LIMITED, D. şi TRAVIS, S., Brevet Anglia, 1967, 1.094.417
23. JUNG, E. şi SCHWIRDEWAHN, J., Brevet Germania, 1974, 2336394
24. DURGESHWARI, P. şi CHAUDHURY, D.N., J. Indian. Chem. Soc., **39**, 1962, p. 735; Chem.Abstr. **58**, 6725, 1963
25. BOATMAN, S., HARRIS, T.M. şi HAUSER, C.R., J.Org.Chim., **30**, 1965, p.3321
26. ALDRICH-Catalog Handbook of Fine Chemical 1992-1993, p.505
27. *** Dictionary of organic compounds, Fourth Editions New-York, Oxford University, **3**, 1978, p.1674
28. LOOKSLEY, H.D., RAINEY, D.K. şi ROHAN, T.A., J.Chem.Soc. Perkin I, 1972, p.3001
29. JOHNSON, A.W., MARKHAM,E. şi PRICE , R., Org.Synth., **42**, 1962, p.75
30. KERBER, C.R., URRY, W.G. şi KORNBLUM, N., J.Amer.Chem.Soc., **86**, 1964, p. 3904
31. WAKSELMAN, M. şi GUIBE, J.E., Chem.Commum., 1973, p.593
32. MAIOR, O. şi NICOLAE, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **41**, nr.2, 1990, p. 119
33. SMITH, W.F., J.Org.Chem., **37**, 1972, p.3972
34. LOCKSLEY, H.D., RAINEY, D.K. şi ROHAN, T.A., J.Chem.Soc. Perkin I, 1972, p.3001
35. BERLIN, A-Ya şi SHERLIN, S.M., Zhur. obshchei. Khim, **18**, 1948, p.1386; Chem.Abstr.43, 2185c, 1949

Intrat în redacţie: 6 I 1994

OLGA CUZA
DOINA CARAVANIEZ
DINU ZĂVOIANU

Reacţiile 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei cu compuşi organomagnezieni

I. Reacţia 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei cu iodura de metilmagneziu

C.Z.: 547. 594. 3

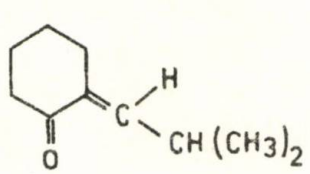
By the reaction of E-2-(2-methylpropyliden)-cyclohexanone with methylmagnesium iodide were obtained two stereoisomers of 1-methyl-2-(2-methylpropyliden)-cyclohexanol, preferentially with the hydroxyl group in the equatorial position.
For comparison, there was obtained 2-(2-methylpropyliden)-cyclohexanol, by the reduction of E-2-(2-methylpropyliden)-cyclohexanone with aluminium isopropoxide.
By the reaction of E-2-(2-methylpropyliden)-cyclohexanone with methylmagnesium iodide in the presence of CuCl, 2-(1,2-dimethylpropyl)-cyclohexanone was preponderantly obtained.
The reaction of the mixture of E- and Z-2-(2-methylpropyliden)-cyclohexanone with methylmagnesium iodide is stereoselective, that is only stereoisomer E was reactive.

Prin adiţia 1,2 a compuşilor organomagnezieni la gruparea carbonil a alchilidenciclanonelor conjugate se formează alchilidenciclanoli terţiari de tip alilic, iar prin adiţia conjugată 1,4, favorizată de prezenţa catalizatorilor, se formează ciclanone saturate. Reacţiile de adiţie sunt însoţite, uneori, de reacţii de deshidratare sau enolizare [1-4].

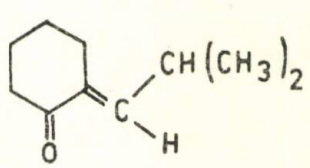
În această lucrare ne-am propus să clarificăm afirmaţiile contradictorii găsite în literatură cu privire la influenţa geometriei acestor cetone asupra produşilor de reacţie ai adiţiei 1,2 şi 1,4 obţinuţi în urma acţiunii reactivilor Grignard.

Astfel, Cologne [5,6] afirmă că proporţia de produşi de adiţie 1,2 şi 1,4 nu depinde de tipul izomerului geometric care este folosit în reacţie, pe când Dubois [7], comparând comportamentul sistemelor S-*cis-cis* şi S-*cis-trans* în reacţia bromurii de etilmagneziu cu izomerii *cis*- şi *trans*- ai 2-etilidenciclohexanonei, observă o bună stereoselectivitate, şi anume adiţie 1,2, la sistemele S-*cis-cis* şi adiţie 1,4 la sistemele S-*cis-trans*. O orientare asemănătoare este semnalată pentru adiţia bromurii de fenilmagneziu la α,β-etilenazlactonă [8].

Pentru a preciza rolul geometriei sistemului conjugat în determinarea tipului acestei reacţii, în lucrare sunt prezentate rezultatele obţinute în urma reacţiei (E)-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei şi a amestecului celor doi izomeri (Z)- şi (E)- ai 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei cu diverşi reactivi Grignard: iodura de metil-, clorura- şi iodura de etil-, bromura- şi clorura de *n*-butil- şi bromura de fenilmagneziu.



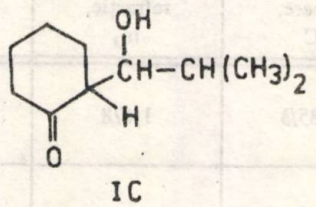
IZ
S-*cis-cis* (Z),



IE
S-*cis-trans* (E)

Conf. dr.chim. OLGA CUZA şi prof.dr. DINU ZĂVOIANU, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie. Chim. DOINA CARAVANIEZ, Institutul de Pesticide, Bucureşti.

Izomerul (E)-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanona a fost obținut prin condensarea ciclohexanonei cu izobutiraldehida în raport 1:1, în prezență de KOH 1,5 %. Inițial s-a obținut cetolul 2-(1-hidroxi-2-metilpropil)-ciclohexanona (IC), care a fost deshidratată cu acid fosforic la cetona I-(E) [9,10].

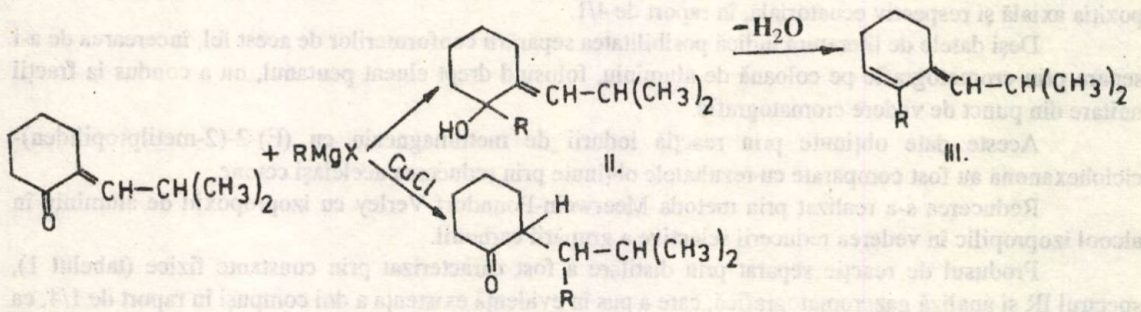


IC

Amestecul de (E)- și (Z)-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanona a fost obținut prin condensarea ciclohexanonei cu aldehida izobutirică în raport molar de 4:1 prin adăugarea timp de 4 h sub agitare peste amestecul de ciclohexanonă și soluție metanolică 1 N de NaOH încălzit la reflux a aldehidei izobutirice [11]. Cetona se obține direct, fără separarea cetolului intermediar I C. Același amestec se poate obține prin tratarea unei soluții apoase 2,5 % NaOH cu aldehidă izobutirică și ciclohexanonă în raport de 1:3 la 80°C timp de 1 h [12].

Reacția 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei cu reactivii Grignard menționați s-a făcut prin adăugarea cetonei I la 0°C peste soluția de organomagnezian, preparată în manieră obișnuită în eter sau THF. S-a utilizat un exces de reactiv organomagnezian.

În urma acestor reacții, teoretic, se pot obține: produși de adiție 1,2 ciclohexanolii terțiari de tip alilic II sau dienele conjugate III rezultate prin deshidratarea alcoolilor, iar în prezența catalizatorului CuCl prin adiție conjugată, ciclanonele saturate IV.



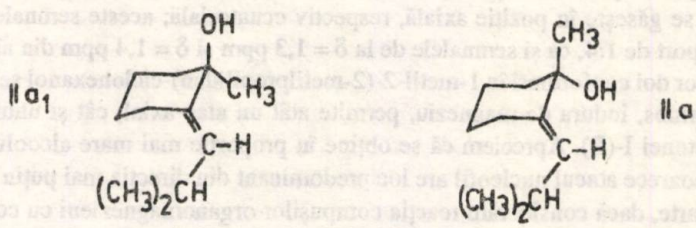
IV.

a) R = CH_3 b) R = C_2H_5 c) R = C_4H_9 d) R = C_6H_5

Prin reacția reactivilor Grignard menționați cu (E)-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanona în absența catalizatorului s-a observat, pe baza spectrelor în IR, că în cazul utilizării iodurii de metilmagneziu, se obține numai alcoolul IIa, iar în cazul celorlalți reactivi se obține un amestec de alcooli și cetone.

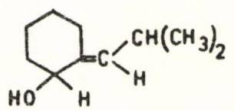
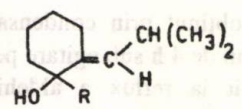
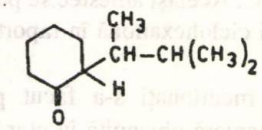
Produșii de reacție obținuți prin reacția cetonei I-(E) cu iodura de metilmagneziu au fost analizați și caracterizați prin constante fizice (tabelul 1), spectroscopie în IR, RMN, cromatografie de gaze.

Cromatografia de gaze a 1-metil-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanolului IIa separat prin distilare a indicat prezența a două picuri cu timpi de retenție apropiați, ceea ce ne-a permis să presupunem existența a doi alcooli stereoizomeri IIa_1 și IIa_2 cu gruparea hidroxil orientată axial și, respectiv, ecuatorial.



Spectrele în IR confirmă existența stereoizomerilor prin prezența vibrațiilor de valență ale grupării hidroxil la 3600 cm^{-1} și 3630 cm^{-1}, pe care le-am atribuit grupării hidroxil neasociat din poziție ecuatorială și respectiv axială. De asemenea, am atribuit frecvența de la 960 cm^{-1} vibrației de valență C-OH din conformerul cu gruparea hidroxil în poziție axială și cea de la 1050 cm^{-1} grupării hidroxil din poziția ecuatorială.

Tabelul 1

Formula	Temperatura de fierbere, ^0C	Indice de refracție, n_D	Randament, %	Raport, a/e
	83-85/3	1,478	74	1/4
	120-2/6	1,490	72	1/4
	72-75/3	1,458	48	1/10*

* gruparea alchil

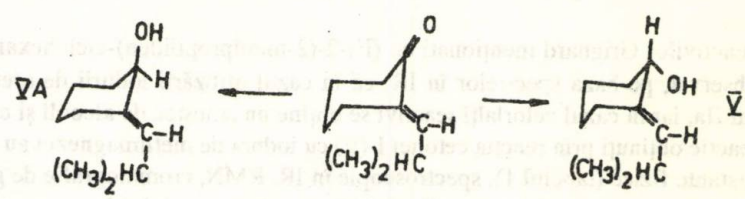
Spectrul de rezonanță magnetică nucleară pune în evidență prezența celor doi stereoizomeri prin semnalele de la $\delta = 1,3$ ppm și $\delta = 1,4$ ppm, pe care le-am atribuit celor trei protoni ai grupării metil din poziția axială și respectiv ecuatorială, în raport de 4/1.

Deși datele de literatură indică posibilitatea separării conformerilor de acest fel, încercarea de a-i separa prin cromatografie pe coloană de aluminiu, folosind drept eluent pentanul, nu a condus la fracții unitare din punct de vedere cromatografic.

Aceste date obținute prin reacția iodurii de metilmagneziu cu (E)-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanona au fost comparate cu rezultatele obținute prin reducerea aceleiași cetone.

Reducerea s-a realizat prin metoda Meerwein-Ponndorf-Verley cu izopropoxid de aluminiu în alcool izopropilic în vederea reducerii selective a grupării carbonil.

Produsul de reacție separat prin distilare a fost caracterizat prin constante fizice (tabelul 1), spectrul IR și analiză gazcromatografică, care a pus în evidență existența a doi compuși în raport de 1/4, ca și în cazul alcoolilor IIa, 2-(2-metilpropiliden) ciclohexanolii VA și VB, cu gruparea hidroxil orientată axial și, respectiv, ecuatorial.

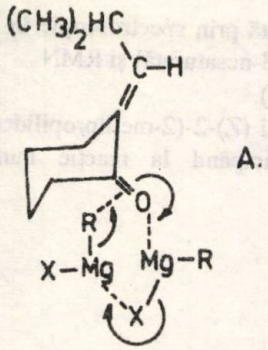


Comparând alcoolii 1-metil-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanolului IIa și 2-(metilpropiliden) ciclohexanolii V, se observă că datele spectroscopiei în IR sunt asemănătoare; în spectrul RMN al alcoolilor V apar două semnale pentru protonul legat de același atom de carbon cu gruparea hidroxil, la $\delta = 3,5$ ppm și $\delta = 3,9$ ppm, când se găsește în poziție axială, respectiv ecuatorială; aceste semnale nu au dispărut la deuterare și sunt în raport de 1:4, ca și semnalele de la $\delta = 1,3$ ppm și $\delta = 1,4$ ppm din alcoolii II.

Prezența celor doi conformeri în 1-metil-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanol se explică prin faptul că reactantul nevoluminos, iodura de magneziu, permite atât un atac axial, cât și unul ecuatorial asupra grupării carbonil a cetonei I-(E). Apreciem că se obține în proporție mai mare alcoolul IIa_2 cu gruparea hidroxil ecuatorial, deoarece atacul nucleofil are loc predominant din direcția mai puțin împiedicată steric.

Pe de altă parte, dacă considerăm reacția compușilor organomagnezieni cu compușii carbonilici o reacție de substituție electrofilă la legătura C-metal, reacția ar putea avea loc printr-o stare de tranziție de forma A, conducând la alcoolul cu gruparea hidroxil în poziție ecuatorială.

În cazul 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanolului, pentru a explica formarea preferențială a alcoolului VB, am ținut cont de faptul că, datorită poziției și volumului mare ale grupării izobutiliden, atacul reactantului se face din partea mai puțin împiedicată deci axial, dar și de starea de tranziție prin care are loc



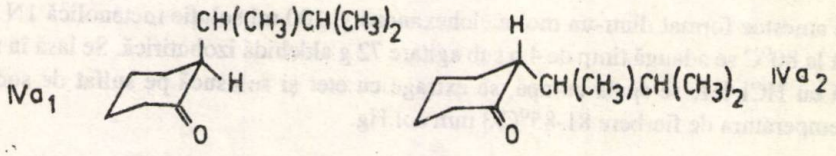
A.

reducerea cu izopropoxid de aluminiu. Deoarece starea de tranziție ciclică, care se formează, este apropiată de starea compusului inițial în alcoolii V, gruparea hidroxil se orientează de preferință ecuatorial; din punct de vedere al stabilității produsului, este favorizat alcoolul cu hidroxilul în poziție axială, pentru că gruparea izobutiliden din vecinătate eclipsează poziția ecuatorială, producând o puternică împiedicare în acest conformer.

Prin reacția (E)-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei cu iodura de metilmegneziu în prezență de catalizator proaspăt preparat de CuCl s-a obținut ca produs majoritar cetona saturată IVa. Aceasta a fost analizată prin cromatografie de gaze, spectroscopie în IR și RMN și caracterizată prin constante fizice (tabelul 1) și formarea de oximă.

Spectrul în IR efectuat la produsul obținut prin distilarea fracționată a amestecului de reacție evidențiază atât prezența grupării carbonil prin banda de la 1720 cm^{-1}, cât și a grupării hidroxil prin banda de la 3400 cm^{-1}.

După separarea amestecului de compuși pe coloană cromatografică umplută cu alumină și folosind ca eluent benzen-eter 20:1 fracțiile care au prezentat în spectru IR numai vibrații caracteristice cetonelor saturate, au fost analizate prin cromatografie de gaze. Aceasta a pus în evidență doi produși cu timpi de retenție apropiați în raport de 1:20. Am considerat că cei doi compuși sunt izomerii 2-(1,2-dimetilpropil)-ciclohexanonei IVa_1 și IVa_2 cu gruparea alchil în poziție ecuatorială și respectiv axială.

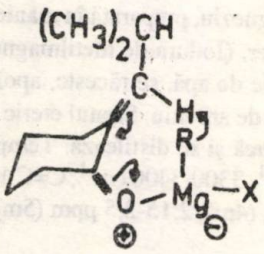


Structura cetonei IV a fost confirmată de spectrul RMN, fără a putea face atribuiri din care să rezulte poziția axială sau a ecuatorială a radicalului alchil.

Pentru caracterizarea cetonei IV a fost obținută 2-(1,2-dimetilpropil)-ciclohexanonoxima prin tratarea cetonei saturate cu clorhidrat de hidroxilamină în prezență de acetat de sodiu. Oxima obținută a fost analizată prin spectroscopie în IR, în care apare o bandă la 1670 cm^{-1}, atribuită legăturii C=N și la 3600 cm^{-1}, atribuită grupării hidroxil neasociat.

În spectrul RMN al oximei se observă, comparativ cu spectrul cetonei IVa, prezența protonului grupării OH oximice la $\delta = 10,3$ ppm.

Formarea cetonei IVa prin reacția (E)-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei cu iodura de metilmagneziu în prezența catalizatorului CuCl se poate explica prin faptul că, deși în compușii α,β-nesaturați cu substituenți voluminoși, în β accesul reactantului la centrul de reacție este împiedicat și, astfel, și posibilitatea unei adiții conjugate, s-a observat că pentru sistemele S-*cis-trans*, adiția este favorabilă, datorită formării unei stări de tranziție ciclice de forma:



Adăugarea unui catalizator favorizează reacția de adiție 1,4, deoarece în aceste adiții reacționează compusul organocupric voluminos, care dirijează adiția în β, scindând complexul implicat în adiția 1,2 mai rapidă și permițând, astfel, producerea adiției conjugate.

Lucrând în aceleași condiții, prin reacția amestecului de (E)- și (Z)-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonă cu iodura de metilmagneziu în absența și în prezența catalizatorului CuCl, s-a constatat că se obțin aceiași produși de reacție ca și în cazul în care s-a folosit stereoizomerul E, dar cu randamente mai mici.

Alcoolii IIa și cetona IVa obținuți astfel au fost puși în evidență prin spectroscopie IR, RMN și cromatografie de gaze, dar nu au putut fi separați de cetona nesaturată I-(Z).

(Z)-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanona nereacționată a fost identificată prin spectroscopie în IR (prezența benzii de la 1695 cm^{-1}, caracteristică grupării carbonil din cetona α,β-nesaturată) și RMN (δ = 5,2 ppm, semnal atribuit protonului din trans față de gruparea carbonilică).

Pe baza acestor rezultate, am considerat că reacția amestecului (E)- și (Z)-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei cu iodura de metilmagneziu este stereoselectivă, participând la reacție numai stereoizomerul E.

Partea experimentală

Sinteza (E)-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei

La un amestec format dintr-un mol ciclohexanonă și un mol aldehidă izobutirică se adaugă, la 0°C, 200 ml soluție 1,5 % KOH. După terminarea adăugării, se mai agită 20 min la 0°C și apoi 12 h la temperatura camerei. Amestecul se tratează cu HCl diluat, se separă stratul organic, se usucă și se distilează. La această fracție cu temperatura de fierbere 101-103°C/6 mm col.Hg, se adaugă acid fosforic și se redistilează. Temperatura de fierbere 82-84°C/mm col.Hg.

Sinteza amestecului de (E)- și (Z)-2-(2-metilpropiliden)ciclohexanonei

La un amestec format dintr-un mol ciclohexanonă și 100 ml soluție metanolică 1N de hidroxid de sodiu încălzit la 80°C se adaugă timp de 4 h sub agitare 72 g aldehidă izobutirică. Se lasă în repaus 24 h. Se neutralizează cu HCl 1:1, se spală cu apă, se extrage cu eter și se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. Se distilează. Temperatura de fierbere 81-85°C/3 mm col.Hg.

Sinteza 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanolului

Peste o soluție de 0,1 moli izopropoxid de aluminiu 1M la fierbere se picură timp de 6 h 0,1 moli 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonă dizolvată în 100 ml izopropanol absolut, distilând concomitent amestecul de acetonă-izopropanol. Se mai încălzește 1 h de la terminarea adăugării cetonei. Se distilează izopropanolul la vid slab, iar reziduul se tratează cu 50 g gheață și 250 ml acid clorhidric sau acid sulfuric 6N răcit cu gheață. Se extrage cu eter, se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. Se distilează. Temperatura de fierbere 83-85°C/3 mm col.Hg. Spectrul IR υ OH 3600 cm^{-1}, 3630 cm^{-1}, 3300-3400 cm^{-1}, υ C=C 1640 cm^{-1}. Spectrul RMN δ = 0,97 ppm (6d); 1,5-1,7 ppm (4m); 2,15-2,5 ppm (5m); 3,5 ppm (1d); 3,9 ppm (1d); 5-5,3 ppm (1m).

Sinteza 1-metil-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanolului

În soluția de iodură de metilmagneziu, preparată în manieră obișnuită, se adaugă sub răcire și agitare 0,2 moli cetonă I în volum egal de eter. (Iodura de metilmagneziu a fost obținută din 0,5 moli iodură de metil în eter). Se încălzește 2 h pe baie de apă, se răcește, apoi se hidrolizează prin adaos de 50 g gheață mărunțită și soluție saturată de clorură de amoniu. Stratul eteric se separă, iar faza apoasă se mai extrage de două ori cu eter. Soluția eterică se usucă și se distilează. Temperatura de fierbere 120-2°C/6 mm col.Hg. Spectrul IR υ OH 3600 cm^{-1}, 3630 cm^{-1}, 3300-3400 cm^{-1}, C=C 1640 cm^{-1}. Spectrul RMN δ = 0, 97 ppm(6d), 1,3ppm(3s), 1,4 ppm(3s), 1,5-1,7 ppm (4m), 2,15-2,5 ppm (5m), 4,8-5 ppm (1m).

Sinteza 2-(1,2-dimetilpropil)ciclohexanonei

La o soluție eterică de reactiv Grignard, obținută din 0,5 moli iodură de metil în manieră obișnuită, se adaugă 0,2 g CuCl și, sub răcire și agitare, 0,2 moli cetonă I. Amestecul de reacție se prelucrează la fel ca la sinteza 1-metil-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanolului. După distilare și separare pe coloană cromatografică umplută cu alumină și folosind eluent benzen-eter 20:1 se obține cetona IVa cu temperatura de fierbere 72-75°C/3 mm col.Hg. Spectrul IR ν C=O 1720 cm^{-1}. Spectrul RMN δ = 0,91 ppm (9d), 1,4-1,7 ppm (8m), 2,15-2,6 ppm (3m).

Sinteza 2-(1,2-dimetilpropil)-ciclohexanonoximei

Un amestec de 0,05 moli 2-(1,2-dimetilpropil)-ciclohexanonă, 0,1 moli clorhidrat de hidroxilamină, 0,1 moli acetat de sodiu anhidru, 35 ml alcool etilic şi 25 ml apă se încălzeşte la reflux pe baie de apă timp de 2 h. Se îndepărtează metanolul la trompă. După răcire, amestecul se toarnă în apă, se lasă 2 h la temperatura camerei, se extrage cu eter şi se distilează. Temperatura de fierbere 136-139°C/6 mm col.Hg.

Concluzii

1.Reacţia (E)-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei cu iodura de metilmagneziu duce la 1-metil-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanol sub forma a doi stereoizomeri - cu gruparea hidroxil în poziţie axială şi respectiv ecuatorială - în raport de 1:4.

2.Reducerea (E)-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei cu izopropoxid de aluminiu duce la 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanol.

3.În reacţia E-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei cu iodura de metilmagneziu în prezenţă de CuCl se formează, ca produs majoritar, 2-(1,2-dimetilpropil)-ciclohexanona.

4.Reacţia amestecului (E)- şi (Z)-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei cu iodura de metilmagneziu este stereoselectivă, reacţionează numai stereoizomerul E.

Bibliografie

1. HALBERG, A. şi WESTERLUND, C., Chem.Scr., **22**, nr. 1, 1983, p. 51
2. IDREESI, M.E. şi SANTELLI, M., J.Org.Chem., **53**, nr. 5, 1988, p. 1010
3. WOLINSKY, J. şi CHAN, D., J.Amer.Chem.Soc., **85**, 1963, p. 937
4. OSWALD, A., Org.Synth., **65**, 1987, p. 203
5. COLOGNE, J., Bull.Soc.Chim.France, **3**, nr. 5, 1936, p. 413
6. COLOGNE, J., Bull.Soc.Chim.France, **2**, nr. 5, 1935, p. 734
7. DUBOIS, J.E. şi DUBOIS, M., C.R., **262**, nr. 5, 1966, p. 431
8. FILLER, R., RAO, R.B. şi RAO, Y.S.,J.Org.Chem., **27**, 1962, p. 1110
9. BăRBULESCU, N. şi CUZA, O., Rev.Chim., **36**, nr. 6, 1985, p. 485
10. LEE, R. şi KHAZANIE, P.G., Can.J.Chem., **56**, nr. 6, 1978, p. 807
11. BăRBULESCU,N., BăRBULESCU,E. şi TILICENKO,M.N., Rev.Chim., **12**, nr. 11, 1961, p. 631
12. MITSUHIKO, S., Ger.Offen.D.E. 3.435.003, 1985

Intrat în redacţie: 22.I.1993

ELENA POPA

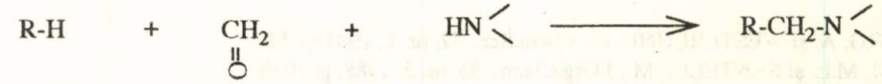
Derivați ai cumilfenolului

V. Sinteza și studiul structurii unor baze Mannich derivate de la p-α-cumilfenol

C.Z.: 547. 562. 4

The prezent paper describes how to obtain new Mannich bases, derived from p-α-cumylphenol; the investigation of their structure showed the presence of these amines in a preferential s-trans configuration.
Some of the third order amines which were studied were isolated as hydrochlorides.
The investigation of their structure was done by IR spectroscopy.

Bazele Mannich se obțin printr-o reacție de aminometilare, care constă în condensarea unui substrat cu cel puțin un atom de H activ (alchil-cetone, fenoli, heterocicli cu azot etc.) cu un compus carbonilic (de cele mai multe ori-aldehidă formică) și cu o amină primară sau secundară (evetual NH_3), în cataliză acidă [1-8]:



Aldehida formică, utilizată în majoritatea reacțiilor Mannich, se folosește de obicei sub formă de: soluție apoasă (35%), paraformaldehidă sau 1,3,5-trioxan [5].

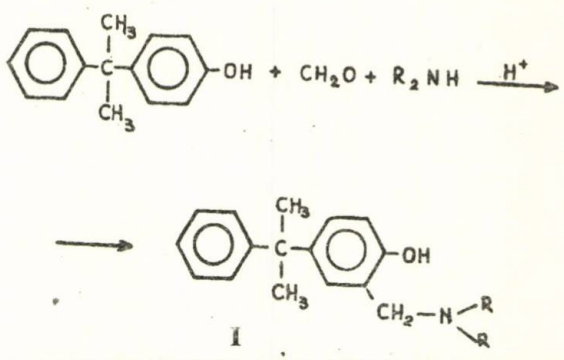
Amina se utilizează în stare de bază liberă sau sub formă de sare (clorhidrat). Produșii unitari de reacție se obțin numai din aminele secundare saturate [7,8]. Pentru realizarea unui pH optim al reacției se folosesc de obicei clorhidrații aminelor, sau se efectuează sinteza în prezența unor catalizatori acizi.

În calitate de compuși cu H activ se supun reacției Mannich: alchilcetone, aldehide, nitroderivați alifatici, derivați ai acizilor carboxilici, toți aceștia conținând grupări CH_3, CH_2 și CH în poziția α. Se mai folosesc drept substrate cu H activ: fenolii, alchinele și unii compuși heterociclici (mai ales heterocicli cu N).

Ca solvenți se utilizează de obicei alcoolii inferiori (pentru cetone, aldehide, fenoli, compuși heterociclici) sau apa (pentru unii derivați ai acizilor carboxilici și unii compuși heterociclici).

Timpul de reacție poate varia, în funcție de substrat și de temperatură, de la câteva ore până la câteva zile.

Se cunoaște astfel că p-α-cumilfenolul poate reacționa cu unele amine alifatice secundare și cu formaldehida în prezența unor catalizatori acizi, conducând la baze Mannich de forma I [9,10];

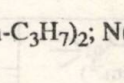


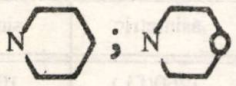
I

Confr. dr. ELENA POPA, Universitatea Politehnica București. Facultatea Chimie Industrială

Baza Mannich sintetizată astfel de la dimetilamină ($R=CH_3$) se utilizează drept catalizator pentru obținerea poliisocianaților folosiți în industrie ca rășini, lacuri, spume, agenți de acoperire etc.

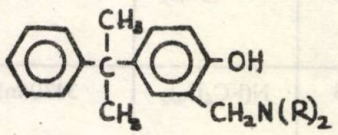
În prezenta lucrare se descrie sinteza unei serii de noi baze Mannich de forma I, încă nesemnalate în literatură, derivate de la amine secundare alifatice și heterociclice, prin condensarea cumilfenolului cu formaldehidă și cu: dietilamină, di-n-propilamină, diisobutilamină, pirolidină, piperidină și morfolină, în absența catalizatorilor [11]. S-au obținut pe această cale amine terțiare de forma I în care:

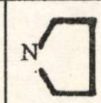
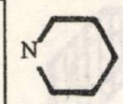
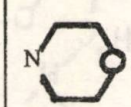
$N(R)_2=N(C_2H_5)_2$; $N(n\text{-}C_3H_7)_2$; $N(i\text{-}C_4H_9)_2$;  ;



Unele dintre aceste amine astfel sintetizate au fost izolate în stare liberă, iar altele (fiind foarte instabile)-sub formă de clorhidrați; randamentele condensărilor variază între 21 și 52% (tabelul 1)

Tabelul 1

BAZE MANNICH DE FORMA: 

Compus nr.	$N(R)_2$=	T.f., (^{0}C/mmHg)	P.t.(^{0}C)		n_D	Randament, (%)	% N	
			Bază liberă	Clorhidrat			Calculat	Găsit
1.	$N(C_2H_5)_2$	181-82/19 (desc.)	-	233,5 (etanol)	n^{20}_D= 1,5778	23	4,71	4,65
2.	$N(n\text{-}C_3H_7)_2$	-	-	270 (etanol)	-	21	3,87	3,79
3.	$N(i\text{-}C_4H_9)_2$	-	-	262 (etanol)	-	44	3,59	3,51
4.		-	-	206-207 (etanol)	-	52	4,22	4,19
5.		-	-	244-45 (etanol)	-	39	4,05	3,99
6.		-	105 (etanol-apă 1:1V/V)	175-76 (etanol)	-	51	4,50	4,43

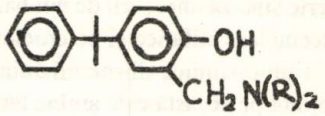
Din tabelul 1 se observă că randamentele cresc odată cu creșterea nucleofilicității aminelor.

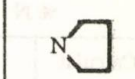
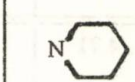
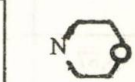
Cu excepția uneia singure (compusul 6), restul bazelor Mannich prezintă o instabilitate ridicată în stare liberă, neputându-se izola decât sub formă de clorhidrați.

Structura aminelor terțiare de forma I a fost pusă în evidență cu ajutorul spectrelor IR, în care apar absorbțiile caracteristice vibrațiilor: $\upsilon_{O\text{-}H}$ și $\upsilon_{\text{-}C\text{-}O\text{-}}$ (tabelul 2).

Tabelul 2

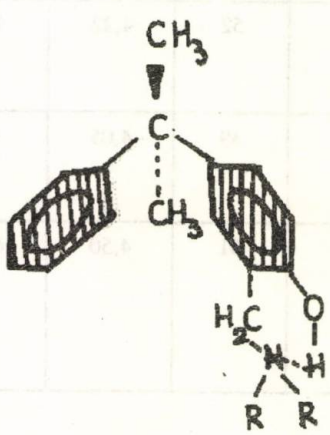
ABSORBȚII CARACTERISTICE ÎN SPECTRELE IR* ALE COMPUȘILOR DE FORMA:



Compus nr.	$N(R)_2$=	υ_{O-H} (cm^{-1})	υ_{C-N} (cm^{-1})	$\upsilon^{\oplus}_{NH}$ (cm^{-1})	υ_{C-O-} (cm^{-1})	
					asimetric	simetric
1**	$N(C_2H_5)_2$	3370(m) 3530(s) 3610(i)	1148(m) 1175(f.i.)	-	1260(f.i.)	1075(s)
2	$N(n\text{-}C_3H_7)_2$	3450(m)	1133(i) 1175(m.)	2545-2648	1275(i)	1060(s)
3	$N(i\text{-}C_4H_9)_2$	3430(m)	1120(m.) 1155(m.)	2560-2650	1280(i)	1075(s)
4		3425(m)	1120(m.) 1175(m.)	2510-2680	1265(f.i.)	1050(s)
5		3430(m)	1125(i.) 1150(m.)	2550-2640	1275(f.i.)	1065(s)
6**		3380(m)	1140(i.) 1170(m.)	-	1275(f.i.)	1070(s)

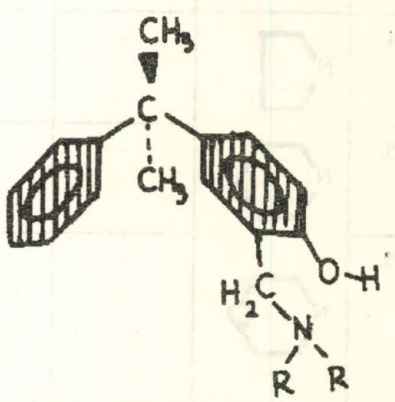
*) s = bandă de intensitate mică; m=bandă de intensitate medie;
i = bandă intensă; f.i.=bandă foarte intensă.

**) Baze libere



II

s-cis



III

s-trans

Examinând regiunea din spectrele IR ale bazelor Mannich studiate, caracteristică vibrațiilor υ_{O-H}, se observă că în clorhidrații acestora (compușii 2-5 din tabelul 2) această absorbție prezintă exclusiv benzi largi, de intensitate medie în domeniul 3300-3500 cm^{-1}, corespunzătoare asociațiilor prin legături de hidrogen intermoleculare. Același maxim apare și la baza liberă provenită de la morfolină (compusul 6 din tabelul 2) al cărui spectru în această regiune este foarte asemănător cu cel al clorhidraților (compușii 2-5).

Dacă la clorhidrați lipsa legăturilor de hidrogen intramoleculare se explica prin blocarea electronilor neparticipanți ai atomului de azot, în cazul aminei 6 ea poate fi pusă pe seama existenței sale exclusiv în conformația s-trans (III), datorită efectelor de împiedicare sterică.

În schimb, baza Mannich derivată de la dietilamină (compusul 1 din tabelul 2) prezintă absorbții caracteristice atât vibrațiilor υ_{O-H} asociat intramolecular, cât și pentru υ_{O-H} asociat intermolecular și υ_{O-H} neasociat, acestea două din urmă fiind cele mai intense.

Toate aceste observații pledează pentru existența aminei 1 în conformațiile s-cis (II) și s-trans (III), dintre care conformația s-trans este predominantă.

Partea experimentală

Sinteza bazelor Mannich de forma I

Într-un balon prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare și refrigerent de reflux și răcit în exterior cu amestec răcitor, se introduce o cantitate de amină echivalentă cu 0,1 moli (sub formă de soluție apoasă sau în stare anhidră).

Se răcește amina la 10-15°C, după care se adaugă prin picurare și agitare energică, o soluție etanolică saturată, conținând 0,15 moli p-α-cumilfenol. În amestecul astfel obținut se picură o soluție apoasă de formaldehidă 37%, conținând 0,1 moli CH_2O, astfel că temperatura din balon să nu urce peste 20°C. După terminarea adăugării aldehidei, se agită amestecul de reacție o oră la temperatura camerei și apoi se refluxează pe baia de apă, timp de 4 h.

Produsul de reacție răcit se toarnă într-un volum egal de apă, se extrage cu benzen și se spală de câteva ori cu apă. Faza organică se usucă pe sulfat de sodiu sau de magneziu anhidru, după care se îndepărtează benzenul prin distilare la presiune redusă.

Reziduul se purifică prin distilare în vacuum sau prin recristalizare (tabelul 1).

În cazul în care se obțin reziduuri, din care nu se poate izola amina liberă datorită instabilității sale la acțiunea oxigenului și umidității atmosferice, ea se separă sub formă de clorhidrat, prin metoda cunoscută. Pentru aceasta, se dizolvă reziduul în acetonă anhidră și se saturează soluția obținută cu acid clorhidric gazos.

Clorhidrații obținuți se purifică ulterior prin recristalizare.

Bazele libere sunt solubile în hidrocarburi ca: eter de petrol, benzină de extracție, benzen, toluen, xileni, ciclohexan, tetralină, decalină.

Spectrele IR ale bazelor Mannich și clorhidraților acestora au fost înregistrate cu un spectrofotometru UR-20, în KBr (800/2-2,5 mg) în domeniile: 400-1900 cm^{-1} și 2200-3650 cm^{-1}.

Concluzii

În prezenta lucrare este descrisă obținerea unor noi baze Mannich, prin reacția dintre p-α-cumilfenol, formaldehidă și o serie de amine secundare saturate, aciclice și ciclice.

Investigarea structurii noilor amine terțiare sintetizate a dus la concluzia existenței lor într-o conformație preferențială s-trans.

Bibliografie

1. BURCKHALTER,J.H. şi EDGERTON, W.H., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 4837
2. HELLMANN, N. şi OPITZ, G., Angew. Chem., **68**, 1956, p. 265
3. HELLMANN, N. şi OPITZ, G.,α-Aminoalkylierung, Verlag Chem. Weinheim, 1960
4. *** Org. Reactions, **1**, 1942, p. 303; **7**, 1953, p. 99
5. TRAMONTINI, M., Synthesis, **12**, 1973, p. 12
6. JASOR, Y., GAUDRY, M., LUCHE, M.J. şi MARQUET, A., Tetrahedron **33**, 1977, p. 295
7. *** Organicum Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1982
8. ALLINGER, N. L., Chimie Organique, vol. II-III, Mc. Graw Hill, 1983
9. DIEHR, H. I., MERTEN, R., PIECHOTA, H. şi UHLIG, K., Brevet Anglia, 1.195.822,1970; Chem. Abstr. **73**, 1970, P46238 u
10. DIEHR, H. I., MERTEN, R., PIECHOTA, H. şi UHLIG, K., Brevet SUA, 3.580.868, 1971
11. DÉCOMBE, J., Compt. rend. nr. 196, 1933, p. 866

Intrat în redacţie: 4 V 1992

recenzii

KELLER H: Science and Technology of Photography, **Ştiinţa şi tehnologia fotografiei**, Ed. VCH Verlagsgesellschaft m.b.H., Weinheim, 1993, p.260.

După cum se specifică în prefaţă, cartea se bazează pe articolul "Fotografia" din Enciclopedia Ullmann a chimiei industriale, unde subiectul special al halogenurilor de argint, utilizate în fotografie, nu a fost tratat. Autorii au suplimentat acest articol cu cartea de faţă.

La alcătuirea lucrării au contribuit un mare număr de specialişti, care prezintă tehnicile profesionale din domeniul fotografiei într-un mod unitar şi concis.

Volumul este divizat în 12 capitole. În primul capitol se face o incursiune în istoria descoperirilor din domeniul fotografiei, de când profesorul de medicină Johann Heinrich Schulze a semnalat, pentru prima dată, schimbarea vizibilă pe care o suferă unele substanţe expuse la soare, până în zilele noastre.

În capitolul doi sunt expuse date legate de senzorul fotografic ca: procesul elementar, sensitizarea spectrală, teoria developării, proprietăţile fotografice şi controlul lor. În capitolul trei sunt descrise tehnicile de fabricare a materialelor fotografie ca: emulsiile şi suportul pentru emulsii.

Capitolul patru intitulat "Fotografia alb-negru" cuprinde informaţii despre procesele negative-pozitive, procesele reversal, procedeul de expunere a materialelor negru şi alb, tratamentul postdevelopare şi procesul de difuziune a halogenurilor de argint.

În capitolul cinci se tratează "Fotografia color" şi se fac referiri la procesele de substratare color, procesarea materialelor fotografice color, echipamentul de developare, procesul de înălbire a colorantului de origine, procesele de fuziune a culorii, obţinerea coloranţilor de imprimare.

În cadrul capitolului şase, proprietăţile fotografice şi măsurarea lor, sunt expuse date în legătură cu controlul de calitate cu ajutorul aparatelor de analiză fizico-chimice cum ar fi sensitometrele şi densitometrele, reproducerea tonală şi structura imaginii reproducerilor color, stabilitatea imaginilor, materiale.

Capitolul şase se axează pe proprietăţile nou fotografice şi măsurarea lor ca: tăria, proprietăţile colorantului şi proprietăţile la umiditate.

În capitolul opt sunt descrise materialele fotografice şi aplicaţiile lor ca: plăcile fotografice, filmele, filmele pentru camerele de luat vederi, filme roengenografice, filme microfotografice, cât şi aplicaţiile speciale în holografie şi materiale de înregistrare holografice.

În capitolul nouă se discută despre unele aspecte legate de protecţia mediului ambiant de către procesările fotografice, iar capitolul zece tratează aspectele economice.

Ultimul capitol, unsprezece, cuprinde lista referinţelor bibliografice pe capitole.

Un index de subiecte, capitolul doisprezece, cu care se încheie lucrarea, facilitează căutarea unui anume subiect.

Lucrarea se adresează fizico-chimiştilor, care lucrează în domeniul fotochimiei, specialiştilor din industria foto, cât şi celor care utilizează materiale fotosensibile.

C.-A.COCIAŞU

LAMBRACHE PAPAHAGI
ILEANA PONORAN
VICTOR PĂRĂUȘANU

Oxidarea *n*-alcanilor în fază lichidă cu oxigen molecular în prezența unor catalizatori complecși

C.Z.: 547. 217. 1 /.9

The n-dodecaneliquid-phase oxidation with molecular oxygen was studied in the presence of a complex , copper-and stannic - chlorine based catalyst , in order to establish the process optimum parameters (i.e. temperature, oxygen flow-rate, catalyst/n-alcane ratio).

S-a studiat oxidarea *n*-dodecanului în fază lichidă cu oxigen molecular în prezența unui catalizator complex pe bază de colină de cupru și staniu , în vederea stabilirii parametrilor optimi și procesului (temperatură, debit de oxigen, raportul catalizator/*n*-alcan).

În literatură există numeroase [1-9] indicații privind condițiile de oxidare a parafinelor sau *n*-alcanilor puri (atât în laborator cât și industrial) în vederea obținerii acizilor grași sintetici. Realizarea procesului în condiții catalitice permite desfășurarea reacțiilor în condiții mai blânde , la o temperatură mai scăzută, lucru care conduce la reducerea produșilor secundari de degradare.

În prima etapă a aplicării industriale a procesului de oxidare a parafinelor la acizi grași s-au utilizat catalizatori pe bază de mangan : $KMnO_4$ și oxizi ai acestui metal (mangan tetravalent). Ulterior s-a încercat folosirea unor săruri organice ale manganului de tipul naftenaților, stearatului, palmitatului etc. [1,3-6] precum și amestecuri alcaline. Mai târziu s-au făcut încercări de utilizare și a altor metale cu valență variabilă cum sunt cobaltul, nichelul , cromul etc.[7-9].

În vederea măririi selectivității procesului, în ultima perioadă de timp s-a studiat efectul catalitic al unor amestecuri sinergetice formate fie din metale cu valență variabilă, fie din metale tranziționale, la care se adaugă în diverse proporții metale alcaline (în special Na și K) [10,11].

În acest sens catalizatorii, care conțin crom (alături de Mn sau Co), asigură descompunerea selectivă a hidroperoxizilor, lucru care permite creșterea vitezei de obținere a acizilor grași sintetici.

Partea experimentală

În cadrul lucrării s-a urmărit stabilirea parametrilor optimi(temperatură, debit de oxigen, cantitate de catalizator) ai procesului de oxidare a *n*-dodecanului, în fază lichidă cu oxigen molecular, în prezența unui catalizator complex (colină de Cu și Sn). Catalizatorul complex a fost sintetizat de Maria Brezeanu și colaboratori. S-a oxidat *n*-dodecan cu puritate ridicată (99,6%) Merck, la diverse temperaturi: 110°, 120°, 130° și 140°C timp de 3 h,utilizând debite variabile de oxigen 3;5;10l/h.

Cantitatea de catalizator utilizată a fost de 0,5 și 1 mol de catalizator la 100 moli *n*-dodecan.

Oxidările s-au realizat într-un reactor din sticlă , de formă cilindrică, încălzit electric. Temperatura a fost reglată cu ajutorul unui sistem releu - termometru de contact. La partea inferioară reactorul este prevăzut cu o placă groasă din sticlă prin care se barbotează agentul de oxidare. Pentru a elimina influența modificării formei reactorului și a modului de dispersie a oxigenului, toate oxidările au fost efectuate în același reactor.

Dr.ing.LAMBRACHE PAPAHAGI, Universitatea Politehnica București.Facultatea Chimie Industrială;
Conf.dr.ing. ILEANA PONORAN și prof.dr.ing.VICTOR PĂRĂUȘANU,
Academia de Studii Economice-București. Facultatea de Management.

Rezultate şi discuţii

Pentru realizarea scopului propus s-a urmărit în cursul experimentelor dinamica acumulării acizilor şi a compuşilor peroxidici, iar în final amestecul de reacţie a fost analizat pentru a stabili măsura în care se obţin şi alţi produşi ai oxidării [12].

Rezultatele sunt prezentate în tabelele 1 - 3 şi în graficele din figurile 1 - 6.

Tabelul 1

ACUMULAREA ACIDITĂŢII (IA mgKOH/g) LA OXIDAREA DODECANULUI ÎN PREZENŢA COLINEI DE Cu ŞI Sn ÎN DIVERSE CONDIŢII

Nr. exp.	Tempe-ratura, ^0C	Debit O_2, l/h	Moli catalizator la 100 moli n-C_{12}	Timp de oxidare, min					
				30	60	90	120	150	180
1	110	5	0,1	1,17	1,89	2,60	2,80	3,60	7,20
2	120	5	0,1	1,38	2,09	3,85	4,37	4,81	8,94
3	130	5	0,1	2,17	2,89	6,20	10,12	18,78	26,10
4	140	5	0,1	7,71	20,55	31,54	45,50	51,12	62,72
5	140	3	0,1	3,26	11,71	18,60	26,46	35,70	42,65
6	140	10	0,1	8,96	24,64	40,18	52,32	62,27	72,11
7	140	5	0,5	8,01	22,55	34,14	47,75	54,02	64,80
8	140	5	1,0	9,20	24,40	35,10	49,90	57,10	67,20

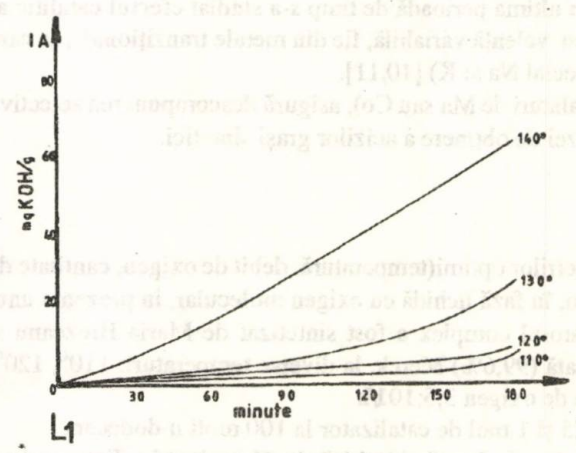


Fig. 1. Acumularea acidităţii la oxidarea *n*-dodecanului în prezenţa colinei de Cu şi Sn la 110°, 120°, 130° şi 140°C (5 l/h O_2; 0,1 moli catalizator la 100 moli n-C_{12})

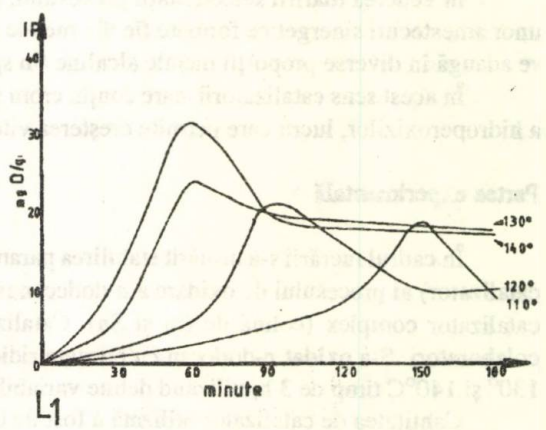


Fig.2. Variaţia indicelui de peroxid la oxidarea *n*-dodecanului în prezenţa colinei de Cu şi Sn la 110°, 120°, 130° şi 140° (5l/h O_2; 0,1 moli catalizator la 100 moli n-C_{12})

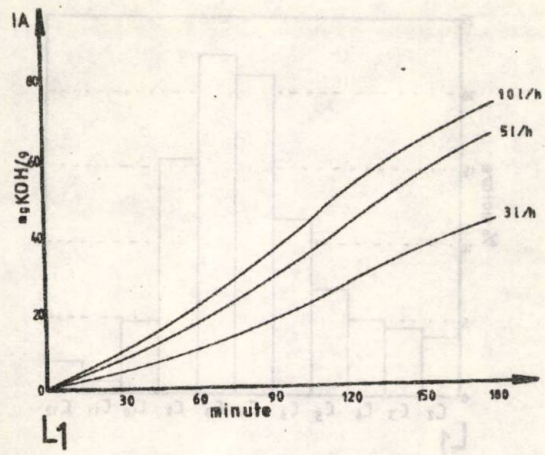


Fig.3. Acumularea acidității la oxidarea *n*-dodecanului la 140°C, în prezența colinei cu Cu și Sn (0,1 moli la 100 moli n-C_{12}), la diferite debite de O_2 (3, 5 și 10 l/h)

Tabelul 2

ACUMULAREA COMPUȘILOR PEROXIDICI (IP mgO/g) LA OXIDAREA *n*-DODECANULUI ÎN PREZENȚA COLINEI DE Cu ȘI Sn, ÎN DIVERSE CONDIȚII

Nr. exp.	Temperatura, ^0C	Debit O_2, l/h	Moli catalizator la 100 moli n-C_{12}	Timp de oxidare, min					
				30	60	90	120	150	180
1	110	5	0,1	1,24	2,67	4,75	6,64	18,86	8,56
2	120	5	0,1	3,75	9,92	23,56	18,82	9,52	9,32
3	130	5	0,1	9,58	28,50	19,32	19,10	18,20	17,30
4	140	5	0,1	11,40	33,10	20,22	18,32	17,20	16,80
5	140	3	0,1	13,20	16,54	19,50	16,54	16,54	16,50
6	140	10	0,1	14,20	36,80	23,40	21,35	18,60	16,65
7	140	5	0,5	9,40	28,80	28,20	10,50	10,03	10,03
8	140	5	1,0	9,85	14,80	16,20	10,20	8,12	8,12

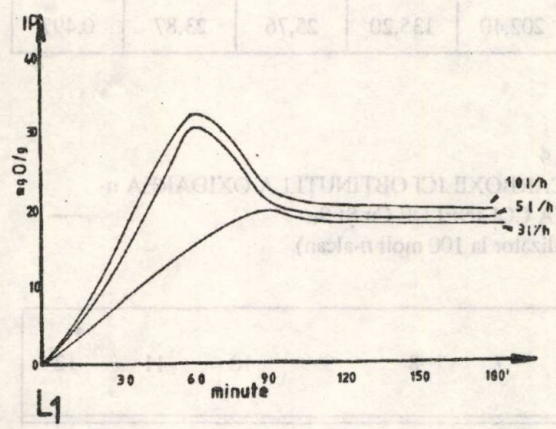


Fig.4. Variația indicelui de peroxid la oxidarea *n*-dodecanului la 140°C în prezența colinei de Cu și Sn (0,1 moli la 100 moli n-C_{12}), la diferite debite de O_2

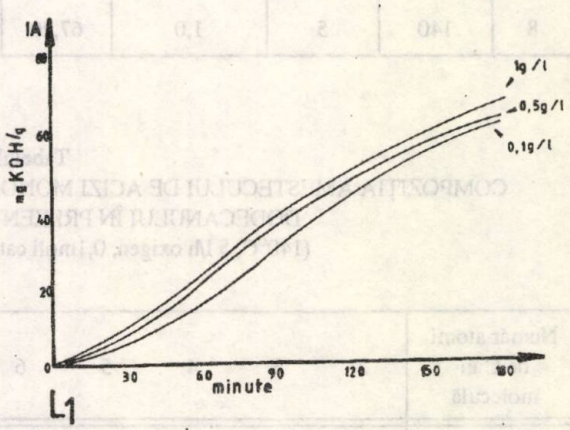


Fig.5. Acumularea acidității la oxidarea *n*-dodecanului prezența a 0,1; 0,5 și 1 mol colină de Cu și Sn la 100 moli *n*-C_{12}(5 l/h O_2; 140°C)

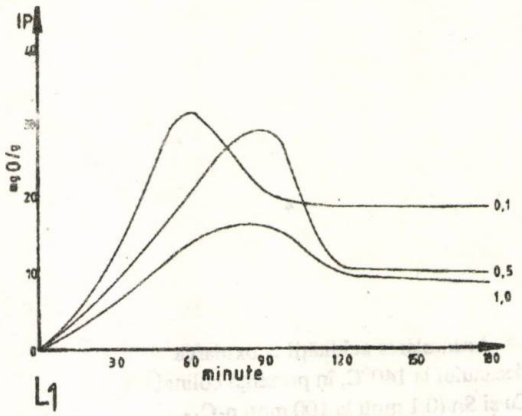


Fig.6. Variația indicelui de peroxid la oxidarea *n*-dodecanului în prezența a 0,1;0,5 și 1 mol colină de Cu și Sn la 100 moli n-C_{12} (5 l/h O_2; 140°C)

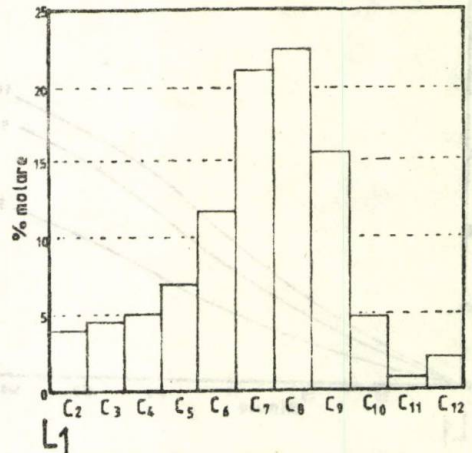


Fig.7. Compoziția acizilor monocarboxilici, obținuți la oxidarea *n*-dodecanului în prezența colinei de Cu și Sn (140°C; 5 l/h oxigen; 0,1 moli catalizator la 100 moli *n*-C_{12})

Tabelul 3

VALORILE INDICILOR DE ACIDITATE IA (mg KOH/g), SAPONIFICARE IS (mg KOH/g), ESTER IE (mg KOH/g),HEDROXIL I.OH (mg KOH/g) ȘI CARBONIL I.CO (mg O/g) ALE MASEI FINALE DE REACȚIE

Nr. exp.	Tempe-ratura, ^0C	Debit O_2, l/h	Moli catalizator la 100 moli n-C_{12}	I.A	I.S	I.E	I.CO	I.OH	IA/IE
1	110	5	0,1	7,20	29,28	22,08	8,90	5,40	0,326
2	120	5	0,1	8,94	33,20	24,26	9,32	6,20	0,368
3	130	5	0,1	26,10	84,64	58,54	12,44	7,45	0,445
4	140	5	0,1	62,72	195,71	132,29	13,25	9,40	0,471
5	140	3	0,1	42,65	185,41	142,76	7,15	4,08	0,298
6	140	10	0,1	72,11	216,08	143,97	26,93	30,72	0,500
7	140	5	0,5	64,80	204,51	139,71	19,32	18,70	0,481
8	140	5	1,0	67,20	202,40	135,20	25,76	23,87	0,497

Tabelul 4

COMPOZIȚIA AMESTECULUI DE ACIZI MONOCARBOXILICI OBȚINUȚI LA OXIDAREA n-DODECANULUI ÎN PREZENȚA COLINEI DE Cu ȘI Sn
(140°C, 5 l/h oxigen, 0,1moli catalizator la 100 moli *n*-alcan)

Număr atomi de C în moleculă	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Compoziția, % molare	4,28	4,88	5,16	6,98	11,78	21,12	22,37	15,52	4,85	0,87	2,19

Din compararea valorilor privind acumularea acidității la diverse temperaturi, păstrând constante debitul de oxigen (5 l/h) și cantitatea de catalizator (0,1 moli la 100 moli *n*-alcan), se constată că aceasta crește cu mărirea temperaturii, dar viteze semnificative se obțin la 140°C. Nu s-au efectuat experimentări la temperaturi mai mari, deoarece s-ar trece în domeniul oxidării termice, când nu este nevoie de catalizator și în plus la temperaturi mai ridicate există riscul descompunerii catalizatorului.

O constatare importantă este aceea că spre deosebire de catalizatorii obișnuiți pe bază de Cu sau Sn (stearați, naftenați etc.), care nu promovează reacția de oxidare a *n*-alcanilor [2], catalizatorul complex utilizat favorizează acest proces.

Păstrând constante temperatura (140°C) și cantitatea de catalizator (0,1 moli la 100 moli *n*-alcan) și variind debitul de oxigen (3,5 și 10 l/h) se observă că viteza oxidării , în vederea formării compușilor carboxilici, crește cu creșterea debitului de oxigen, cea mai mare valoare obținându-se la un debit de 10 l/h, în condițiile menționate mai sus (tabel 1 și fig.2). Coroborând datele anterioare cu cele din tabelul 3 se constată că la un debit de 10 l/h oxigen crește de circa două ori cantitatea de compuși carbonilici și de peste trei ori cea a alcoolilor formați în comparație cu cazul în care procesul are loc cu un debit de oxigen de 5l/ h. Din acest motiv pentru obținerea acizilor se recomandă lucrul cu un debit de oxigen de 5 l/h.

Pentru a stabili influența cantității de catalizator asupra procesului s-au făcut determinări folosind valorile optime stabilite anterior pentru temperatură (140°C) și debit de oxigen (5 l/h) utilizând diverse proporții de colină de Cu și Sn(0,1; 0,5; 1 mol/100 moli *n*-alcan) . Din datele prezentate în tabelul 1 și figura 3 se constată că acumularea compușilor carboxilici nu variază foarte mult cu cantitatea de catalizator. În plus la cantități mai mari de catalizator (0,5 și 1 mol la 100 moli *n*-dodecan) crește semnificativ proporția de compuși carbonilici și hidroxilici.

Având în vedere cele prezentate se recomandă utilizarea unei cantități de catalizator de 0,1 moli la 100 moli *n*-alcan atunci când se dorește obținerea preponderentă a acizilor carboxilici ca produși de oxidare.

Referitor la acumularea compușilor peroxidici (tabelul 2) la diverse temperaturi (110°, 120°, 130° și 140°C) pastrând constante cantitatea de catalizator (0,1 mol/100 moli *n*-dodecan) și debitul de oxigen (5 l/ h) se constată că valorile maxime și timpii la care apar aceștia depind de temperatură și anume: după 150 min la 110°C, după 90 min la 120°C și numai după 60 min la 130° și 140°C (fig.4). Aceasta este de fapt și ordinea în care crește acumularea cu temperatura.

La varierea debitului de oxigen în condiții constante de temperatură și cantitate de catalizator (140°C, respectiv 0,1 moli catalizator/100 moli n-dodecan) se observă că acumularea maximă de compuși peroxidici în timpul cel mai scurt (60 min) are loc în cazul în care se lucrează cu debitul de oxigen de 5 și respectiv 10 l/h (fig.5).

Curbele prezentate în figura 6 pun în evidență influența cantității de catalizator asupra formării compușilor peroxidici. Concentrații maxime în acești compuși se ating cel mai rapid la utilizarea a 0,1 moli colină de Cu și Sn la 100 moli *n*-dodecan.

În tabelul 3 sunt prezentate date care arată ponderea altor produși de oxidare în afară de acizii monocarboxilici.

Se poate constata că în toate cazurile la oxidarea în prezența catalizatorilor pe bază de colină de Cu și Sn esterii apar în cantități mult mai mari decât acizii. Acest lucru reiese foarte clar și din raportul IA/IE ale cărui valori variază de la 0,326 până la cel mult 0,5.

Compușii carbonilici ca și cei hidroxilici se obțin în proporție mai mare atunci când se lucrează la temperatura de 140°C cu debite mai mari de oxigen (10 l/h) sau în prezența unor procente mai mari de colină de Cu și Sn (0,5 și respectiv 1 mol la 100 moli *n*-dodecan).

Prelucrând masa de reacție au fost separați acizii monocarboxilici formați în urma oxidării. Compoziția lor s-a determinat cromatografic (tabelul 4, fig.7). Pe această bază s-a încercat să se formuleze unele concluzii referitoare la locul de atac al oxigenului asupra catenei *n*-alcanilor.

Din datele prezentate în tabelul 4 se observă că acizii, care se formează în proporția cea mai mare, sunt cei cu 6,7, 8 și 9 atomi de carbon în moleculă. Aceasta arată o deplasare spre acizi mai grei în comparație cu oxidarea *n*-dodecanului în prezența unor catalizatori pe bază de săruri ale unor metale cu valență variabilă (naftenați, stearați de Co, Mn etc.) când rezultă în cantitate maximă acizii C_4-C_8[3].

Concluzii

a. Oxidarea *n*-dodecanului în fază lichidă cu oxigen molecular în prezența unui catalizator pe bază de colină de Cu și Sn, conduce preponderent la acizi carboxilici,atunci când procesul are loc la 140°C, la un raport molar catalizator/alcan de 0,1/100 și la un debit de oxigen de 5 l/h.

b. Catalizatorul colină de Cu și Sn favorizează formarea unor acizi monocarboxilici mai grei (C_6 - C_9) în comparație cu alți catalizatori pe bază de naftenați sau stearați de Co sau Mn, când preponderent rezultă acizii C_4 - C_7.

c. Conversiile mari realizate și selectivitatea remarcabilă a procesului de oxidare sugerează posibilitatea valorificării practice a datelor obținute.

Bibliografie

1.GALIMOV,R.A., KUZNEȚOVA,I.M. și LEBEDEVA,N.M., Zh. Prikl.Khim, **60**, nr.3, 1987, p.673
2. DRIMUȘ, I. și FLORESCU,C., Rev.Chim.(București),**24** , 1979, p. 249
3. DRIMUȘ,I. și PAPAHAGI,L., Rev. Roum.Chim.**23**, nr.2, 1978, p.210
4. MORGENOV,A.N. și BIBICEV,V.M., Neftepererab,Neftekim., nr.11, 1987, p.18
5.*** Brevet U.R.S.S. nr. 952317, 1982
6. LEIBNITZ,E., J.Prakt. Chem. **41**, nr.6, 1986, p.145
7. GALIMOV,R.A., KUZNEȚOVA,I.M., LATIPOV,R.S. și LEBEDEVA, N.M., Zh. Prikl. Khim, **61**, nr.1, 1988, p.182
8. AVRAM,R., TRAIAN,M., PAPAHAGI,L., CRISTESCU,C. și DUȚĂ,I., Bul. Inst.Politehnic București, **50**, 1988, p.25
9. AVRAM,R., CĂLINESCU,I., PAPAHAGI,L. și TRIFAN,M., Bul.Inst. Politehnic București, **52**, nr.3-4, 1990, p.35
10. AVRAM,R., TRIFAN,M. și PAPAHAGI,L., Rev. Chim.(București), **32**, nr,6, 1981, p.556
11. PAPAHAGI,L., AVRAM,R., SAVU, D., DUȚĂ,I. și CRISTESCU,C., Rev. Chim. (București), **43**, nr.3-4, 1992, p.113
12. BECKER, H. și alții, "Organicum" (Chimie organică practică), Ed.Științifică și Encuclopedică, București, 1982

Intrat în redacție : 26 XII 1992

EMIL DUMITRIU
VASILE HULEA
SPIRIDON OPREA

Transalchilarea toluenului cu mesitilen

Studiu cinetic

C.Z.: 547. 533/541. 127. 1

The toluene transalkylation with mesitylene, in the presence of mordenites, was studied from the kinetic point of view. The partial orders were determined, related to the reagents and the activation energy of the transalkylation process. The influence the dealuminizing degree has upon the rate constant and activation energy was also studied.

Pornind de la necesitățile mereu crescânde ale industriei chimice față de hidrocarburile aromatice, pe plan mondial se înregistrează preocupări continue legate atât de obținerea fracțiunii BTX, cât și de dezvoltarea unor tehnologii capabile să modifice compoziția acestei fracțiuni în raport cu cerințele. Transalchilarea toluenului cu metilbenzeni este una dintre cele mai importante reacții de interconversie a hidrocarburilor aromatice, având ca scop obținerea xilenilor.

Este cunoscut faptul că reacția de transalchilare decurge în prezența catalizatorilor acizi solizi, iar dintre aceştia, zeoliții permit obținerea celor mai bune performanțe. Astfel, faujaziții [1] și, în special, mordeniții [1-5] s-au dovedit suficient de activi în reacția amintită.

Această lucrare cuprinde rezultatele unui studiu cinetic asupra reacției dintre toluen și 1,3,5-trimetilbenzen în prezența mordeniților dealuminați.

Partea experimentală

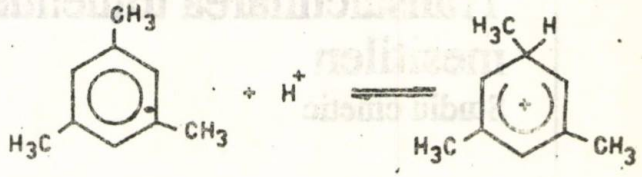
Mordenitul a fost obținut prin sinteză hidrotermală, valoarea raportului SiO_2/Al_2O_3 în produsul final fiind de 11,0. Aplicând tehnica dealuminării prin tratare cu acid [6], s-au obținut probe, ale căror rapoarte SiO_2/Al_2O_3 au fost de 22,1; 31,4 și, respectiv, 47,0.

Toluenul și mesitilenul, reactivi ALDRICH, au fost utilizați fără purificare suplimentară. Experimentele au fost efectuate pe un reactor dinamic (*d.i.* = 14 mm, sticlă Pyrex) cu catalizatorul în strat fix (d_p = 1,5 mm). În calitate de gaz purtător s-a utilizat azot. Analiza produselor de reacție s-a făcut cromatografic, pe o coloană umplută cu dinolilftalat și benton 34, depuse pe Chromosorb W.

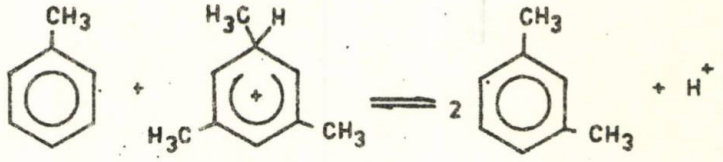
Modelul cinetic

În elaborarea modelului cinetic s-a considerat că reacția de transalchilare a toluenului (T) cu 1,3,5-trimetilbenzen (TMB) este reversibilă și decurge după un mecanism carbocationic, conform schemei următoare:

Prof.dr.ing. EMIL DUMITRIU, conf.dr.ing. VASILE HULEA și prof.dr.ing. SPIRIDON OPREA, Universitatea Tehnică "Gh.Asachi" - Iași. Facultatea de Chimie Industrială



(1)



(2)

Schema 1

Se consideră valabile următoarele ipoteze:

1 - reacția (2) este limitantă de viteză;

2 - efectele difuzionale sunt neglijabile, reacția de suprafață fiind determinanta de proces;

3 - reacțiile secundare de interconversie a aromatelor sunt neglijabile.

Se notează cu k constanta vitezei directe pentru reacția :

$$T + TMB \overset{k}{=\!=} 2X \qquad (3)$$

Se poate scrie expresia vitezei de reacție, care este de ordin parțial unu în raport cu fiecare reactant și de ordinul doi în raport cu produsul:

$$r = k\left[(p_T \cdot p_{TMB}) - \left(\frac{1}{K_p} \cdot p_X^2\right)\right] \qquad (1)$$

unde:

p_T este presiunea parțială a toluenului, at;

p_{TMB} - presiunea parțială a mesitilenului, at;

p_X - presiunea parțială a xilenilor, at;

K_p - constanta de echilibru.

Se introduc următoarele notații:

a - raportul molar dintre reactanți la intrarea în reactor ($a \supset 1$);

p_0 - presiunea amestecului de reacție în alimentare, at.

Se consideră că pierderea de presiune în stratul de catalizator este neglijabilă.

Pentru o conversie "x" a reactantului limitant, presiunile parțiale ale componenților în amestecul de reacție vor fi:

$$p_1 = \frac{a-x}{a+1} \cdot p_0 \quad \text{,pentru reactantul în exces (T sau TMB);} \qquad (2)$$

$$p_2 = \frac{1-x}{a+1} \cdot p_0 \quad \text{,pentru reactantul limitativ (T sau TMB);} \qquad (3)$$

$$p_X = \frac{2x}{a+1} \cdot p_0 \quad \text{,pentru xileni (produse).} \qquad (4)$$

Dacă se consideră un model pseudoomogen ideal (curgere piston) pentru reactorul experimental, rezultă:

$$\frac{dx}{d\left(\frac{W}{F}\right)} = \frac{k \cdot p_0^2}{(a+1)^2}\left[(a-x)(1-x) - \frac{4x^2}{K_p}\right] \qquad (5)$$

în care: W este cantitatea de catalizator, g; F - debitul molar la intrare, mol/h.

Prin integrarea ecuației (5) între limitele 0 și x și 0 și W/F, se obține:

$$\frac{W}{F} = \frac{(a+1)^2}{p_0^2 \cdot k} \cdot \frac{K_p}{\sqrt{b}} \cdot \left[\ln \frac{2x(K_p - 4) - (a+1)K_p - \sqrt{b}}{2x(K_p - 4) - (a+1)K_p + \sqrt{b}} - \ln \frac{-(a+1)K_p - \sqrt{b}}{-(a+1)K_p + \sqrt{b}} \right] \quad (6)$$

unde $b = K^2_p (a\text{-}1)^2 + 16aK_p$

Pentru un amestec echimolecular între reactanți (a=1), ecuația (6) devine:

$$\frac{W}{F} = \frac{\sqrt{K_p}}{p_0^2 k} \cdot \left[\ln \frac{x(K_p - 4) - K_p - 2\sqrt{K_p}}{x(K_p - 4) - K_p + 2\sqrt{K_p}} - \ln \frac{-K_p - 2\sqrt{K_p}}{-K_p + 2\sqrt{K_p}} \right] \quad (7)$$

Rezultate și discuții

Pentru a verifica validitatea modelului cinetic este necesar ca experiențele să fie conduse în absența efectelor difuzionale. Din acest motiv, mai întâi au fost efectuate o serie de experiențe, în care s-a variat înălțimea stratului de catalizator, respectiv dimensiunea granulelor, care au permis alegerea condițiilor de reacție astfel încât procesul să fie condus în domeniul cinetic.

După stabilirea regimului dinamic optic de operare, s-a trecut la verificarea modelului cinetic propus, lucrând mai întâi cu un amestec echimolar (a=1), în domeniul de temperaturi cuprins între 523 și 698 K. S-a lucrat la valori foarte reduse ale factorului de timp (W/F = 4 ... 12 g.h.mol^{-1}), condiții în care reacțiile secundare au fost diminuate considerabil. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1 cuprinde, de asemenea, valorile constantei de echilibru calculate cu relațiile termodinamice cunoscute. Efectuând următoarea notație:

$$y = \frac{\sqrt{K_p}}{p_0^2} \cdot \left[\ln \frac{x(K_p - 4) - K_p - 2\sqrt{K_p}}{x(K_p - 4) - K_p + 2\sqrt{K_p}} - \ln \frac{-K_p - 2\sqrt{K_p}}{-K_p + 2\sqrt{K_p}} \right] \quad (8)$$

ecuația (7) devine:

$$\frac{W}{F} = \frac{1}{k} \cdot y \quad (9)$$

Valabilitatea modelului cinetic este dovedită de faptul că perechile de puncte (y, W/F) se înscriu pe drepte ce trec prin origine (figura 1).

Tabelul 1

VALORILE CONVERSIEI TOLUENULUI (mol/mol) ÎN FUNCȚIE DE FACTORUL DE TIMP; CATALIZATOR HDM_1, P_0=0,167 ATM

T,K	W/F,g.h.mol^{-1}					K_p
	4	6	8	10	12	
623	0,04	0,06	0,08	0,09	0,11	3,014
648	0,06	0,09	0,12	0,14	0,17	2,999
673	0,07	0,13	0,16	0,20	0,23	2,984
698	0,12	0,15	0,19	0,23	0,25	2,962

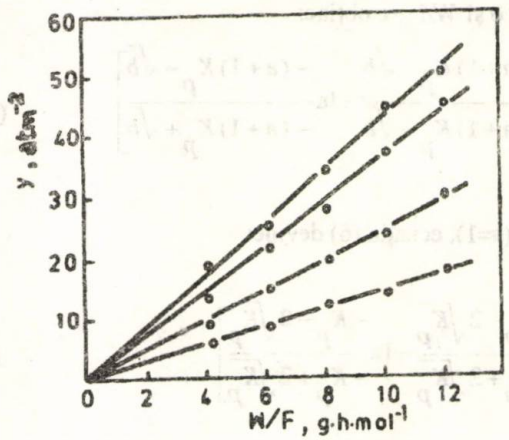


Fig.1.Test de valabilitate pentru ecuația de viteză

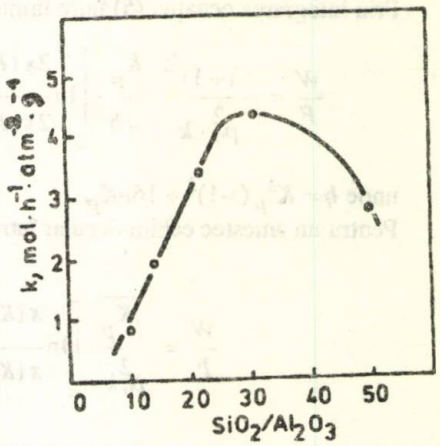


Fig.2.Influența gradului de dealuminare asupra constantei de viteză; a=1, T=400^{0}C

Tabelul 2

VARIAȚIA CONSTANTEI DE VITEZĂ CU TEMPERATURA; CATALIZATOR HDM_1, p_0=0,167 ATM.

Temperatura, K	623	648	673	698
k,mol.h^{-1},atm.$^{-2}$.g^{-1}	1,49	2,43	3,51	4,29

Tabelul 3

VALORILE CONSTANTEI DE VITEZĂ ÎN FUNCȚIE DE RAPORTUL MOLAR AL REACTANȚILOR; CATALIZATOR HDM_1

Temperatura, ^{0}C	Raport molar T/TMB				
	3:1	5:1	1:1	1:3	1:5
375	3,45	4,28	2,43	3,96	4,12
400	3,53	4,64	3,51	4,11	4,41
425	3,61	5,01	4,29	4,27	4,71

Tabelul 4

ENERGIA DE ACTIVARE ÎN FUNCȚIE DE GRADUL DE DEALUMINARE

Catalizator	SiO_2/Al_2O_3	Ea,kJ.mol^{-1}
HM	11,0	60,14
HDM_1	22,1	52,81
HDM_2	31,4	51,51
HDM_3	47,0	53,23

Din pantele acestor drepte s-au determinat constantele aparente de viteză corespunzătoare temperaturilor de lucru (tabelul 2).

Energia aparentă de activare determinată cu ecuația Arrhenius este de 52,81 $kJ.mol^{-1}$.

Lucrând cu exces de toluen sau trimetilbenzen (a > 1), printr-o prelucrare similară a datelor experimentale, s-au obținut pentru constantele de viteză valori apropiate de cea corespunzătoare unui amestec echimolecular (tabelul 2), ceea ce constituie o dovadă suplimentară a valabilității modelului cinetic propus.

După cum este cunoscut, modificarea raportului SiO_2/Al_2O_3 prin dealuminarea zeoliților determină, în general, și o schimbare a comportării acestora în procesele catalitice, ca urmare a modificărilor de compoziție și aciditate. În reacția de transalchilare au fost testați mordeniți cu diferite rapoarte SiO_2/Al_2O_3, obținuți din forma inițială prin dealuminare cu acid clorhidric. În figura 2 sunt prezentate valorile constantei vitezei de transalchilare, în funcție de raportul SiO_2/Al_2O_3. Se observă că activitatea catalizatorilor crește până la valoarea raportului de circa 30, valoare pentru care se înregistrează un maxim.

Se consideră că diferențele de comportare, care apar între probele cu rapoarte silice/alumină diferite, pot fi corelate cu modificările generate de operația de dealuminare. Astfel, diametrul efectiv al porilor crește prin scoaterea din rețea a aluminiului [7-9], iar reacția de transalchilare, care are loc printr-un mecanism bimolecular, cu intermediari voluminoși, este favorizată de aceste spații. De asemenea, s-a constatat că în cazul dealuminării moderate, se formează centri acizi noi, puternici, iar aciditatea totală scade [9-11]. Dar este știut că centrii acizi puternici permit desfășurarea cu ușurință a reacțiilor de transalchilare.

Faptul că, peste anumite limite ale gradului de dealuminare activitatea catalitică scade, este consecința diminuării cristalinității, dovedită experimental [10].

Un ultim aspect abordat în cadrul acestui studiu l-a constituit calculul energiilor de activare pentru reacția de transalchilare a toluenului cu mesitilen, în raport cu gradul de dealuminare a mordenitului. În acest sens, s-au efectuat experiențe la mai multe temperaturi pentru fiecare catalizator, valorile energiilor de activare fiind prezentate în tabelul 4.

Din acest tabel se poate constata că energia de activare înregistrează un minim pentru aceeași valoare a raportului silice/alumină, pentru care viteza de reacție este maximă.

Concluzii

Se poate afirma că modelul cinetic propus, conform căruia viteza de reacție este de ordin parțial unu în raport cu fiecare dintre reactanți, și de ordinul doi în raport cu produsul, este adecvat pentru reacția de transalchilare a toluenului cu mesitilen, în prezența mordeniților dealuminați. Pe baza acestui model s-au calculat constantele de viteză pentru catalizatori cu grade diferite de dealuminare, stabilindu-se ca optimă valoarea raportului $SiO_2/Al_2O_3 = 30$, valoare care permite o bună corelație între activitatea catalitică și o bună stabilitate a structurii cristaline a mordenitului.

Bibliografie

1.KUEI, C.J. și LEU, L.J., Zeolites, nr. 9, 1989, p. 193

2.WU, J.C. și LEU, L.J., Appl.Catal., nr. 7, 1983, p. 283

3.SZAKACS, S., PAPP, J., LEJTOVICZ, J. și KALLO, D., React.Kinet.Catal.Lett., **21**, 1982, p. 365

4.DUMITRIU, E., HULEA, V., YOUSEF, K., BÂLBĂ, N. și OPREA, S., Rev.Roum.Chim., **36**, nr. 11-12, 1991, p.1387

5.OPREA, S., DUMITRIU, E., HULEA, V., ONU, P., GÂNJU, P. și YOUSEF, K., Rev.Chim.. (București), **36**, nr. 9, 1985, p. 807

6.ONU, P., GÂNJU, D. și ABABI, V., Rev.Chim. (București), **34**, nr. 4, 1983, p. 314

7.KARGE, H.G. și LADEBECK, J., Catalysis by Zeolites, Elsevier Sci.Publ.Co., Amsterdam, 1980, p. 151

8.EBERLY Jr., P.E., KIMBERLIN Jr., C.N. și VOORHLES, A., J.Catal., **22**, 1971, p. 419

9.SCHERZER, J., Catalytic Materials: Relationship Between Structure and Reactivity, ACS Symposium Series 248, 1984, p. 157

10.SHAVIKATTI, S.S. și PATWONDHAN, S.P., Ind. Eng. Chem. Res. Dev., **20**, nr. 1, 1981, p. 102

11.GNEP, N.S., MARTIN DE ARMADO, M.L., MARCILLY, C., HA, B.H. și GUISNET, M., Catalyst Deactivation, Elsevier Sci.Publ.Co., Amsterdam, 1980, p. 79

ELENA PURICEL

Contribuţii la separarea dimetilftalaţilor

C.Z.: 661.8 ... 784

The present contribution represents a comparative study aiming at extending the possibilities of separating dimethyl-phthalates from solutions of methanol-water at temperatures below 5°C.

The temperature dependence of the pure dimethyl iso phthalates solubility in the solution mentioned and the influence of ortho-phthalate in separation by crystalization of meta and para isomers is presented.

Amestecurile de dimetilftalaţi se formează ca reziduuri în industria dimetiltereftalatului. În funcţie de puritatea materiilor prime, în special a *p*-xilenului, se pot forma amestecuri de dimetilftalaţi cu concentraţii diferite de izomeri. Izomerii *meta* şi *para* separaţi din aceste amestecuri pot fi refolosiţi în industria fibrelor, iar izomerul orto în industria adezivilor.

Din acest motiv s-a încercat micşorarea conţinutului de dimetil *o*-ftalat dintr-un amestec cu o anumită concentraţie de izomeri (*o,m,p*), [1], utilizând un raport metanol-apă 3:1 (g/g) la temperatura de 0°C.

În acest studiu se propun separări pe alte amestecuri (alte concentraţii decât cele citate în literatura de specialitate).

Separarea prin cristalizare a dimetilftalaţilor din soluţii de metanol până la 30°C, constituie o operaţie curentă în industria dimetiltereftalatului.

Pentru a scoate în evidenţă efectul apei în îmbunătăţirea separării izomerilor meta, para de orto s-au urmărit comparativ separările şi din soluţii de metanol până la 5°C.

De asemenea lucrarea evidenţiază efectul concentraţiilor mari de dimetil *o*-ftalat în separări.

Partea experimentală

Pentru cercetările experimentale s-au utilizat reactivi de puritate analitică: metanol, dimetil izo-ftalat (DMI), dimetil *o*-ftalat (DMO) şi dietiltereftalat (DMT).

Pentru studiul echilibrelor s-au utilizat fiole din sticlă închise etanş, iar pentru termostatare termostat U-10.

Determinarea solubilităţii DMI în soluţii de metanol respectiv metanol-apă

Metoda de determinare a solubilităţii DMI în metanol sau metanol-apă (3:1,g/g), constă în introducerea pe rând a unor cantităţi cunoscute de amestec de DMI pur şi solvent (metanol sau metanol-apă) în flacoane etanşe, agitate şi în condiţii de termostatare.

S-a constatat că echilibrul a fost atins după o oră (din momentul în care amestecul a ajuns la temperatura de studiu).

Ing. ELENA PURICEL, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică-Bucureşti.

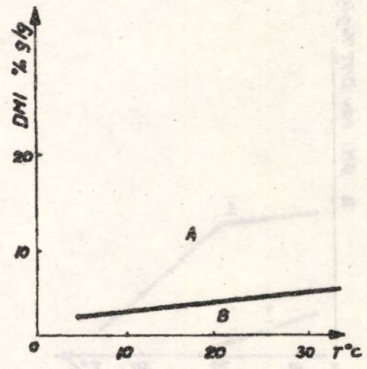


Fig. 1. Variația solubilității DMI pur cu temperatura în solvent metanol-apă. (A-DMI solid + soluție suprasaturată; *B*-soluție nesaturată)

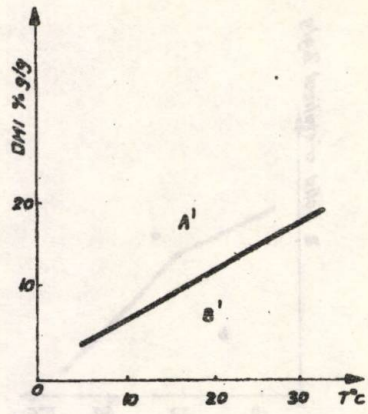


Fig. 2. Variația solubilității DMI pur cu temperatura în solvent metanol (*A'*-DMI solid + soluție suprasaturată; *B'*-soluție nesaturată)

Solubilitatea DMI a fost apreciată cu relația I, [2]:

$$\Delta C = C - C_e$$

unde: ΔC reprezintă diferența de concentrație; C_e-concentrația de exces, peste care din soluția saturată se depun cristale; C=concentrația amestecului luat în lucru.

În determinările experimentale, creșterea concentrației C către concentrația de exces C_e s-a realizat prin adăugiri foarte mici de substanță, astfel încât în final depășirea concentrației de exces nu introducea o eroare de solubilitate mai mare decât ±0,25%.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în figurile 1,2.

Influența DMO asupra solubilității DMI în soluții de metanol-apă

S-a determinat solubilitatea la echilibru a DMI în sistemul: metanol-apă: DMO la temperatura de 5°C.

Pentru aceasta, amestecuri conținând cantități variabile de DMI și o cantitate constantă de DMO în metanol-apă au fost răcite până la 5°C, considerându-se atins echilibrul după o oră de când amestecul a ajuns la temperatura de studiu.

Concentrațiile soluțiilor și variația solubilității în funcție de concentrație sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

SOLUBILITATEA DMI ÎN SOLUȚII DE METANOL-APĂ: DMO

Temperatura, ^0C	Concentrația DMI,% g/g	1	3	6	9
5	Solubilitatea DMI în prezență de 10% DMO	+	+	±	-
5	Solubilitatea DMI în prezență de 30% DMO	-	-	-	-

Legendă: + =insolubil; – = solubil; ± =parțial solubil

Separarea prin cristalizare a dimetil m,p-ftalaților din amestecuri de izomeri o,m,p din soluții de metanol și metanol-apă

Separarea prin cristalizare a dimetil m,p-ftalaților din amestecuri de izomeri *o,m,p* în metanol și matanol apă s-a realizat prin atingerea echilibrului (în condiții de termostatare) la temperatura studiată. Cele două faze solidă și lichidă au fost separate și analizate prin metoda gaz cromatografică, evidențiindu-se conținutul de dimetilftalați.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în figurile 3-12.

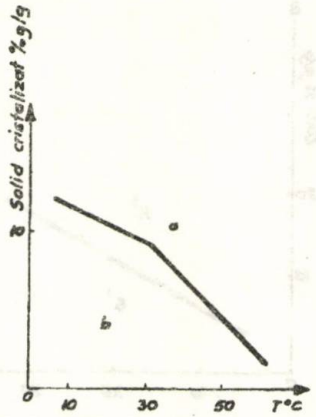


Fig. 3. Separarea globală prin cristalizare din metanol a dimetil m,p-ftalaților din amestecuri o,m,p cu conținut ridicat de DMO. Compoziția amestecului inițial: DMO 19,75%, DMI 9,77%, DMT 12,47% (amestecul 1); a-soluție nesaturată, b-solid DMI + DMT + soluție suprasaturată

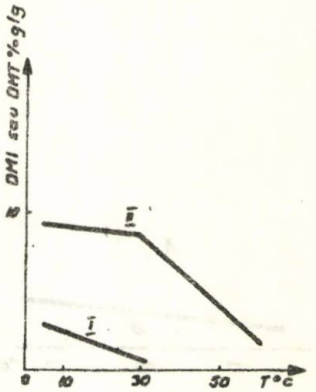


Fig. 4. Contribuția individuală a DMI (I) și DMT (II) la separarea globală prin cristalizare din metanol pentru amestecul 1 (fig. 3)

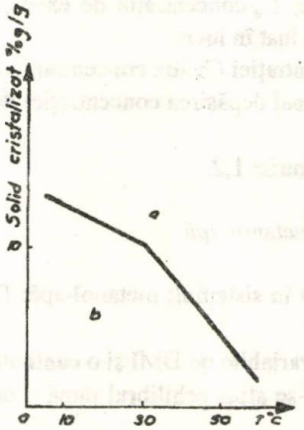


Fig. 5. Separarea globală prin cristalizare din apă-metanol a dimetil m,p-ftalaților din amestecuri o,m,p cu conținut ridicat de DMO. Compoziția amestecului inițial: DMO 16,14%, DMI 7,98%, DMT 10,20 % (amestecul 2); a-soluția nesaturată, b-solid DMI + DMT + soluție suprasaturată

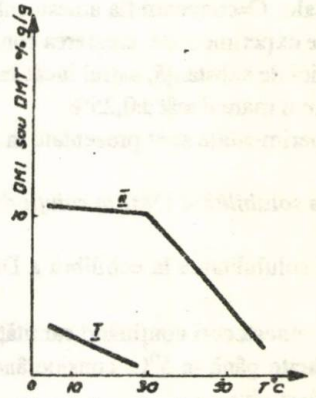


Fig. 6. Contribuția individuală a DMI (I) și DMT (II) la separarea globală prin cristalizare din metanol-apă pentru amestecul 2, (fig. 5)

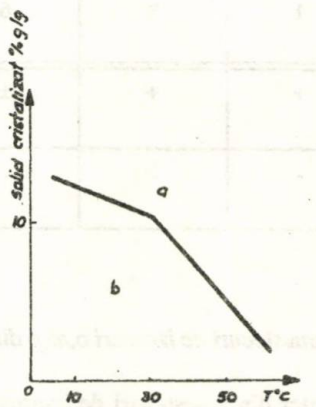


Fig. 7. Separarea globală prin cristalizare din metanol a dimetil m,p-ftalaților din amestecuri o,m,p cu conținut scăzut de DMO. Compoziția amestecului inițial: DMO 4,91%, DMI 12,67%, DMT 9,71% (amestecul 3); a-soluție saturată, b-solid DMI + DMT + soluție suprasaturată

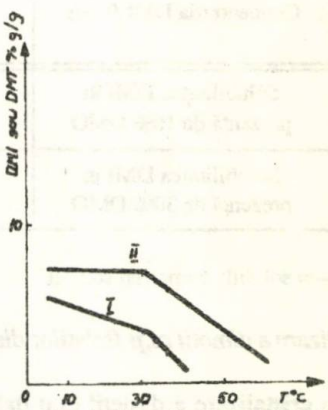


Fig. 8. Contribuția individuală a DMI (I) și (DMT) la separarea globală prin cristalizare din metanol pentru amestecul 3, (fig. 7)

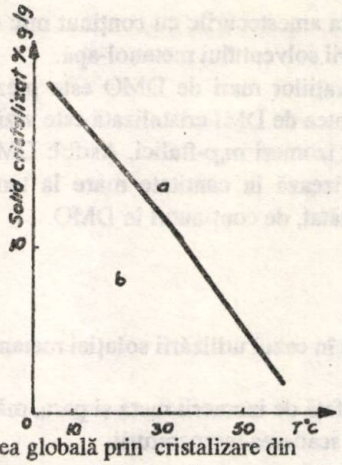


Fig. 9. Separarea globală prin cristalizare din metanol-apă a dimetil m,p-ftalaţilor din amestecuri o,m,p cu conţinut scăzut de DMO. Compoziţia amestecului iniţial: DMO 5,30 %, DMI 13,68% DMT 10,48% (amestecul 4); a-soluţie nesaturată: b-solid DMI + DMT + soluţie suprasaturată

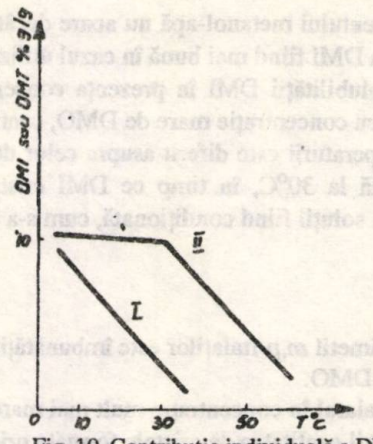


Fig. 10. Contribuţia individuală a DMI (I) şi DMT (II) la separarea globală prin cristalizare din metanol-apă (amestecul 4) (fig. 9)

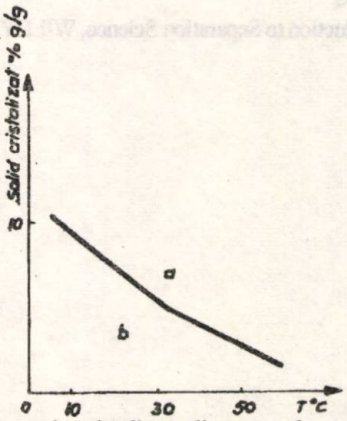


Fig. 11. Separarea prin cristalizare din metanol a dimetil m,p-ftalaţilor din amestecuri de izomeri o,m,p cu conţinut scăzut de DMO Compoziţia amestecului iniţial: DMO 3,76%, DMI 9,70%; DMT 7,43% (amestecul 5); a-soluţie saturată, b-solid DMI + DMT + soluţie suprasaturată

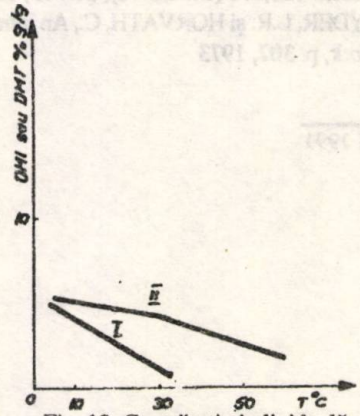


Fig. 12. Contribuţia individuală a DMI (I) şi DMT (II la separarea prin cristalizare din metanol pentru amestecul 5, (fig. 11).

Rezultate şi discuţii

Rezultatele obţinute pot fi rezumate astfel: solubilitatea dimetil m,p-ftalaţilor este influenţată de temperatură, natura solventului şi concentraţia de DMO.

În figurile 1,2 sunt prezentate dreptele de solubilitate ale DMI pur în metanol şi metanol-apă. Adăugarea de apă în metanol produce scăderea solubilităţii DMI crescând cantitatea de cristale formate prin scăderea temperaturii.

În tabelul 1 se observă că solubilitatea DMI în prezenţa DMO creşte cu creşterea cantităţii de DMO, iar la o concentraţie de DMO mai mare de 30% separarea prin cristalizare a DMI este imposibilă.

Figurile 3,5,7,9,11 prezintă separarea prin cristalizare din metanol şi metanol-apă în funcţie de temperatură a dimetil *m,p*-ftalaţilor din amestecuri de izomeri *o,m,p.*; amestecuri cu conţinut mare sau mic de DMO.

În figurile 4,6,8,10,12 sunt comprimate două variaţii pentru a individualiza contribuţiile cantităţilor celor trei izomeri la cantitatea globală de cristale prezentată în figurile 3,5,7,9,11.

În figurile 4,6,8,10,12 liniile I şi II separă în partea lor inferioară DMI şi DMT solid, iar deasupra lor soluţie nesaturată de dimetil *o,m,p*-ftalaţi.

Efectul solventului metanol-apă nu apare decât la amestecurile cu conținut mic de DMO (figurile 7,8,9,10), separarea DMI fiind mai bună în cazul utilizării solventului metanol-apă.

Creșterea solubilității DMI în prezența concentrațiilor mari de DMO este prezentată în figurile 3,4,5,6 în soluțiile cu concentrație mare de DMO, cantitatea de DMI cristalizată este vizibil micșorată.

Efectul temperaturii este diferit asupra celor doi izomeri *m,p*-ftalici. Astfel: DMT cristalizează în cantitate mare până la 30°C, în timp ce DMI cristalizează în cantitate mare la temperatura de 5°C (cristalizarea sa din soluții fiind condiționată, cum s-a arătat, de conținutul în DMO.

Concluzii

Separarea dimetil *m,p*-ftalaților este îmbunătățită în cazul utilizării soluției metanol-apă 3:1 (g/g) și un conținut mic de DMO.

Dimetil *o*-ftalatul în concentrație mult mai mare față de izomerii meta și para, mărește solubilitatea lor, micșorând vizibil cantitatea de cristale formate prin scăderea temperaturii.

Bibliografie

1. JIRI CHRASKA, Czech. 121,074 (Cl. CO 7c), dec. 15, 1966
2. KARGER, B.L., SNYDER, L.R. și HORVATH, C., An Introduction to Separation Science, WILEY - INTERSCIENCE, Publication, New-York, p. 307, 1973

Intrat în redacție: 7 III 1991

Brevete

PROCEDEU DE TRATARE ALCALINĂ A ȚESĂTURILOR DIN FIBRE CELULOZICE ÎN AMESTEC CU FIBRE POLIESTERICE

Brevet RO nr. 105 986
Int. Cl. 5: D 06 M 1/02

Această invenție se referă la un procedeu de tratare alcalină a țesăturilor din fibre celulozice în amestec cu fibre poliesterice, în care componentele celulozice sunt în proporție de minimum 50%.

Procedeul, conform invenție, constă în fierberea, timp de 60-90 min., într-o flotă care conține 18-25% NaOH, 1-1,5 % pirosulfat de sodiu și 0,1-0,3 % agent de udare rezistent la alcalii.

Procedeul realizat conform invenției prezintă următoarele avantaje:

– pierderea din masa țesăturii este de 5-15 %;

– se asigură un tușeu mătăsos, suplețe și stabilitate dimensională.

TARKO LASZLO

Compararea formelor electrice ale moleculelor

C.Z.: 577. 1

Shape details of body surface are compared by comparing the coordinates of the points defining peculiar zones of the surfaces. The shape of the point groups is compared by overlaying them. The geometric coordinates and the electric charge of points help in defining the "electric shape". A new algorithm for shape details comparison is presented. This algorithm does not use any topological indexes and allows to find similar and complementar zones on the surface of the bodies. The results obtained by using FORME (Shapes) computer program, when the bodies are small-sized molecules, are presented.

O serie de proprietăţi ale corpurilor depind de mărimea şi forma acestora. Atunci când corpurile sunt molecule , forma şi mărimea moleculelor şi a unor detalii de pe suprafaţa acestora este determinantă pentru unele proprietăţi , mai ales în cazul compuşilor chimici cu activitate biologică.

Pentru cuantificarea *mărimii moleculelor* şi a unor grupe funcţionale se utilizează volumul şi suprafaţa van der Waals, diverşi indici topologici, refracţii moleculare, parametri, care reflectă însă nu numai mărimea acestora, ci şi interacţii inter- şi intra-moleculare.

Există diverse metode de definire şi comparare a *formelor* [1].

Unele dintre ele [2] definesc topologia moleculei ca o sumă a proprietăţilor topologice ale grupelor funcţionale, altele consideră molecula ca un tot unitar a cărei topologie trebuie definită în consecinţă [3,10,11].

În studii QSAR sunt folosiţi indici topologici de o mare diversitate [4-7]. Molecula este asimilată cu un graf ale cărui noduri sunt atomii şi ale cărui muchii sunt legăturile chimice. Indicii topologici, cu o semnificaţie de altfel obscură, nu permit revelarea naturii nodurilor şi muchiilor grafului, deci a naturii atomilor şi legăturilor chimice. În plus chiar utilizarea indicilor topologici, stabiliţi pe baza matricelor de adiacenţă şi de distanţă presupune că proprietatea studiată depinde de topologia întregii molecule, ceea ce nu este întotdeauna adevărat.

Pentru cuantificarea formei moleculelor şi a unor porţiuni de pe suprafaţa acestora, unele programe de calculator (Soft) posedă subrutine ce presupun indicarea de către utilizator a zonelor moleculare, ce urmează să fie comparate, ceea ce induce un anumit grad de subiectivitate.

Pentru compararea formelor se mai utilizează metodele diferenţei sterice şi respectiv topologice minime (MSD şi MTD), metode în care se compară volume. Aceste metode, aplicate mai ales în studii QSAR [8,9,12,13],dau o imagine aproximativă a receptorului prin suprapunerea unui mare număr de molecule efector cu activitatea biologică măsurată, sugerând care este forma acelei zone a moleculei receptor, ce determină proprietăţile biologice.

Metodele pentru compararea formelor, folosite în prezent, nu permit identificarea pe suprafaţa moleculelor a poziţiei zonelor responsabile de activitatea biologică (se presupune că poziţia acestora este cunoscută) şi nu ţin seama de sarcinile electrice ale atomilor...

Ing. TARKO LASZLO, Academia Română. Institutul de Chimie Organică - Bucureşti

Compararea formelor

Forma unui corp este forma suprafeței care mărginește corpul. O suprafață poate fi aproximată printr-un număr suficient de mare de puncte. Dacă punctele sunt definite prin coordonatele lor în spațiul cu trei dimensiuni s-a definit o formă geometrică. Dacă la cele trei coordonate se adaugă sarcina electrică , punctele situate în spațiul cu patru dimensiuni definesc o *formă electrică*.

Compararea formelor (electrice) a două corpuri înseamnă compararea coordonatelor punctelor situate în spațiul cu trei (patru) dimensiuni.

În cazul în care cele două corpuri comparate sunt molecule se consideră relevantă compararea unor zone limitate de pe suprafața acestora (și nu a moleculelor în ansamblu), deoarece proprietățile determinate de forma moleculelor sunt de regulă determinate nu de topologia globală a moleculelor, ci de forma și mărimea unor detalii de suprafață.

Pe de altă parte o comparare a formelor geometrice nu este pe deplin semnificativă, deoarece o moleculă cu o anumită formă geometrică se orientează în vecinătatea altei molecule în funcție de poziția relativă și mărimea sarcinilor electrice ale atomilor ce o compun. Se consideră , în consecință, că relevantă este compararea formelor electrice și nu a formelor geometrice.

Algoritm pentru compararea detaliilor de formă

Fie un corp a cărui suprafața este definită de N puncte ale căror coordonate (și eventual sarcină electrică) sunt cunoscute. Corpul este plasat cu centrul geometric în originea sistemului de coordonate. Un observator, aflat pe axa OZ, în zona cu coordonate pozitive, privește corpul cu privirea îndreptată spre origine.

Se consideră că , dacă suprafața corpului este aproximată prin N puncte, un detaliu de suprafață "semnificativ" ca formă (electrică) trebuie să conțină k puncte.

Când se compară două corpuri (definite prin N_1 și respectiv N_2 puncte) k este

$$k = N^a \quad (1)$$

$$k = n^a \quad (2)$$

unde n = minimum (N_1,N_2), iar a este o constantă adimensională.

Pentru fiecare corp se definește un grup G cu k puncte, forma (electrică) a celor două grupuri G_1 și G_2 urmând să fie comparată în modul indicat mai jos.

Se translatează corpurile până ce centrul geometric al fiecăruia coincide cu originea sistemului de coordonate.

Pentru fiecare punct, cu coordonate x,y,z, se calculează mărimea f.

$$f = k * z / (x^2 + y^2 + 3) \quad (3)$$

Valoarea lui f este o măsură a apropierii punctului respectiv de ochiul observatorului și de axa OZ.

Se calculează pentru punctele primului corp valorile lui f și se ordonează aceste puncte după valoarea lui f, începând cu cel pentru care s-a găsit cea mai mare valoare. Primele k puncte din acest șir formează grupul G_1, aflat în "fereastra" observatorului. Se definește similar G_2, folosind punctele celui de-al doilea corp.

Compararea formei (electrice) a grupurilor de puncte G_1 și G_2 se face în modul arătat în continuare.

Se translatează grupurile până ce centrul geometric al fiecăruia coincide cu originea sistemului de coordonate.

Se rotește grupul G_2 în jurul axei OX, cu pași de 0.5 grade.

După fiecare pas se recalculează valorile lui f pentru punctele din G_2 și se reordonează aceste puncte după valoarea lui f. După fiecare pas există deci două serii de k puncte, ordonate după f aparținând celor două corpuri. Se formează acum perechi de puncte - primul din prima serie cu primul din a doua serie, al doilea din prima serie cu al doilea din a doua serie etc. Pentru fiecare pereche se calculează "distanța" d:

$$d = [(x_1-x_2)^2 + (y_1-y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 + A * (s_1-s_2)^2]^{1/2} \quad (4)$$

unde s_1 și s_2 sunt sarcinile electrice (eventual nule) ale punctelor,iar A este o constantă a cărei introducere este necesară datorită diferenței de ordin de mărime între sarcinile electrice măsurate în debye și coordonatele x,y,z, măsurate în angstromi; A~50.

Suma *s*, calculată în continuare

$$s = \sum_{i=1}^{k} d_i \tag{5}$$

caracterizează perechea (G_1,G_2) când grupul G_2 este rotit cu un număr de grade.

Prin rotirea grupului G_2 în jurul axelor se găseşte poziţia în care valoarea funcţiei s este minimă.

Se calculează acum coeficientul de asemănare *CA* :

$$CA = k/(s_{minim}+k) \tag{6}$$

Coeficientul CA caracterizează perechea (G_1,G_2).

Prin rotirea celor două corpuri, cu paşi de 0.5 grade, în jurul axelor OX şi OY, alte grupuri de puncte G_1 şi G_2 sunt definite şi apoi comparate în modul arătat. Se explorează astfel întreaga suprafaţă a celor două corpuri.

Se reţine, evident, perechea de grupuri pentru care s-a găsit cea mai mare valoare a coeficientului *CA*.

Într-o primă fază se lucrează cu a=1, (şi deci k=n) evaluându-se în consecinţă asemănarea dintre corpul cel mai mic şi diverse zone de pe suprafaţa corpului mai mare. Rezultatul este găsirea , pe suprafaţa corpului mai mare, a unei zone de asemănare maximă ZAM şi calcularea unui coeficient de asemănare global CAG.

În continuare se recalculează a, cu relaţia empirică :

$$a = CAG^{0.273} \tag{7}$$

şi apoi se recalculează valoarea lui *k* cu formula 2.

Cu cât este mai mare asemănarea între corpul mai mic şi o zonă oarecare de pe suprafaţa corpului mai mare ($CAG \sim 1$), cu atât valoarea recalculată a lui *k* este mai mare în intervalul [1.....n].

Utilizând noua valoare a lui *k* se retă procedura descrisă mai sus explorând întreaga suprafaţă a corpului mai mic, dar numai ZAM pe suprafaţa corpului mai mare. Rezultatul este calcularea unui coeficient de asemănare final CAF, având, de regulă, o valoare sensibil mai mare decât *CAG*.

Cele două corpuri pot fi molecule, iar punctele - atomi cu coordonate şi sarcină cunoscute. Perechea de grupuri de atomi reţinută în final marchează în acest caz zonele cele mai asemănătoare ca formă electronică, zone aparţinând celor două molecule.

Trebuie precizat că formulele 1-7 permit căutarea şi găsirea a două zone asemănătoare ca formă (electrică), dar nu şi a zonelor complementare (de tip cheie-broască). Pentru a identifica zonele complementare trebuie aduse algoritmului unele modificări.

Astfel coeficientul *k* va fi dat de formula :

$$k = n^b + c \quad \text{unde} \quad b = 0.59, \quad c = 0.48 \tag{8}$$

În formula IV, se înlocuieşte diferenţa sarcinilor electrice cu suma lor, mărimea *d* devenind :

$$d = [(x_1 - x_2)^2 + (y_1-y_2)^2 + (z_1-z_2)^2 + A*(s_1+s_2)^2]^{1/2} \tag{9}$$

Se poate observa că, datorită acestei modificări, zonele complementare sunt cele în care sarcina atomilor este opusă ca semn, iar coordonatele geometrice cât mai apropiate, în timp ce zonele asemănătoare erau caracterizate de o apropiere maximă atât a valorilor sarcinilor electrice, cât şi a coordonatelor geometrice.

Nu se va mai calcula un coeficient de complementaritate global, ci se va calcula direct coeficientul final *CC*, cu formulele 5,6, şi 9.

Este utilă şi comparaţia corpurilor (moleculelor) nu numai cu alte corpuri ci şi cu un corp-etalon, numit aici pseudomoleculă. În acest corp fictiv sarcinile electrice ale punctelor (atomilor) au asemenea valori încât punctele sunt plasate, în spaţiul cu patru dimensiuni, pe suprafaţa unei hipersfere circumscrise corpului dat. Este suficientă comparaţia între valorile fictive ale sarcinilor electrice şi valorile reale pentru a obţine o măsură a abaterii formei electrice a corpului de la forma de hipersferă. Coeficientul de corelare statistică între valorile fictive şi reale ale sarcinilor electrice este coeficientul de asemănare cu pseudomolecula (*CAP*).

Rezultate

Pe baza algoritmului prezentat a fost elaborat programul de calculator FORME. Programul a fost scris în TurboBasic.

Cu ajutorul programului FORME au fost comparate *formele electrice* ale unor molecule mici. Pentru a obține datele de intrare necesare (coordonatele și sarcinile electrice ale atomilor) moleculele au fost caracterizate în prealabil cu ajutorul unor programe de mecanică moleculară/cuantică (PCMODEL, MXU, MOPAC).

Deoarece numărul de perechi de grupuri de puncte (atomi), ce ar putea fi comparate este enorm, programul aplică anumite criterii de selecție.

În primul rând se verifică de fiecare dată eventuala coincidență a grupurilor cu cele analizate anterior, pentru a evita repetarea calculelor...

Se compară grupurile de atomi numai dacă ambele conțin cel puțin un heteroatom sau niciunul.

Dacă ambele conțin cel puțin un heteroatom se calculează, pentru fiecare grup, distanța A_1 dintre cei doi atomi, care au sarcina negativă cea mai pronunțată. Dacă ambele grupuri conțin numai atomi de C și H se calculează, pentru fiecare grup, mărimea A_2, care este raportul dintre distanța maximă și distanța minimă existentă între doi atomi oarecare ai grupului. Se trece la calculul coeficientului de asemănare *CA* numai dacă distanțele A_1 (sau A_2) au valori comparabile.

Aceste criterii se aplică atunci când se caută zonele asemănătoare. Când se caută zonele complementare se calculează distanța A_1 atât pentru atomii, care au sarcina negativă cea mai pronunțată, cât și pentru cei care au sarcina pozitivă cea mai pronunțată. Compararea distanțelor A_1 se face pentru perechi de atomi, care au sarcini opuse ca semn - pozitivi din prima moleculă și negativi din a doua moleculă (sau invers).

În plus, se calculează un factor de convexitate(concavitate), adică, pe baza coordonatelor *x, y, z* ale atomilor, se calculează dacă, din punctul de vedere al observatorului, grupul respectiv de atomi este convex sau concav.

Funcția *Y* este o măsură a convexității :

$$Y = (Y_1 - Y_2) / Y_3 \quad \text{unde :} \qquad (10)$$

$$Y_1 = z_1 * (x_2*x_2+y_2*y_2+3)\, Y_2 = z_2 * (x_1*x_1+y_1*y_1+3)$$

$$Y_3 = x_1*x_1 - x_2*x_2 + y_1* y_1 - y_2*y_2$$

Indicii 1 se referă la atomul, care are cea mai mare valoare a coordonatei *z*, iar indicii 2 se referă la atomul, care are cea mai mică valoare a coordonatei *z*. Dacă funcția y are valoare negativă, atunci grupul este, din punctul de vedere al observatorului, convex și invers.

Se calculează coeficientul de complementaritate numai în cazul în care funcțiile *Y* ale celor două grupuri sunt de semn opus.

Aplicarea acestor criterii de selecție s-a dovedit eficace, numărul de grupuri de atomi pentru care s-a calculat coeficientul CA (sau CC) fiind considerabil mai redus. Totuși timpul de calcul rămâne mare; compararea moleculelor mari, ce conțin sute de atomi, necesită probabil superordinatoare.

Rezultatele aplicării programului FORME (versiunea 5.1) pe un calculator PC FORMOX-486 sunt prezentate în tabelele 1,2,3. Rezultatele sunt satisfăcătoare deși aproximarea moleculelor cu grupuri de sarcini punctiforme poate pare prea drastică.

Tabelul 1

COMPARAREA MOLECULELOR CU PROGRAMUL FORME (zonele asemănătoare)

Nr. ctr.	Molecule comparate	Cele mai asemănătoare grupuri de atomi (indicative)	CAF, * 1000	Timp de calcul, h
1	clor-etan/ etanol	7-6-5-8-4/8-6-4-7-5	865	0,25
2	propanal/ acetamida	7-4-6-3-5/7-3-6-2-5	648	10,4
3	metil-uretan/ acid acetic	9-7-10-2-8/7-5-8-3-6	616	7,2
4	butirolactonă/ acetat de etil	5-4-12-11-6-7/3-2-8-7-4-16	578	18,5
5	glucoză/ fructoză	10-28-18-17-19-9-16-20/ 8-24-17-15-33-1-21-16	548	67,5

Tabelul 2

COMPARAREA MOLECULELOR CU PROGRAMUL FORME (zone complementare)

Nr. ctr.	Molecule comparate	Cele mai complementare grupuri de atomi (indicative)	CC, * 1000	Timp de calcul, h
1	clor-etan/ etanol	4-3-5-/4-9-5	860	4,8
2	propanal/ acetamida	4-3-7-6/2-3-6-7	652	16,7
3	metil-uretan/ acid acetic	9-7-8-2/6-7-5-2	797	19,2
4	butirolactonă/ acetat de etil	6-8-4-7/2-7-3-9	716	42,6
5	glucoză/ fructoză	8-22-25-9-17-16/18-6-7-21-15-27	523	357,1

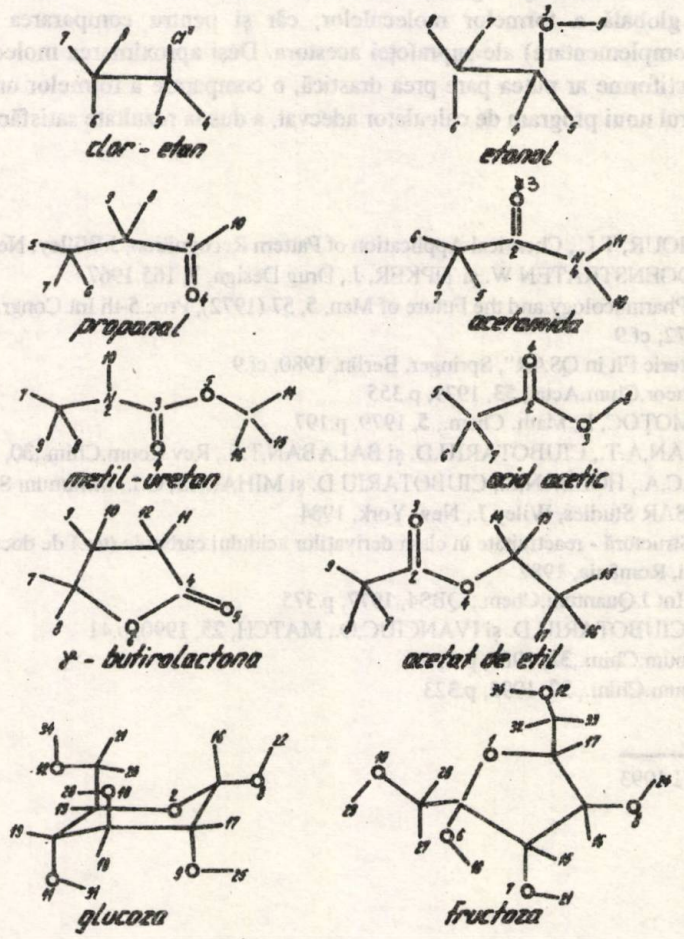


Fig.1.Indicative numerice ale atomilor

S-au indicat ca "puncte" toți atomii, cu excepția atomilor de carbon sp^3, considerându-se că aceștia nu sunt situați pe "suprafața" moleculei și deci au o contribuție redusă la determinarea formei acesteia. Forma este determinată în primul rând de poziția și sarcina electrică a atomilor de hidrogen și a heteroatomilor. Pentru identificarea atomilor indicați în tabelele 1,2 se folosesc indicative numerice, conform figurii 1. Aceste indicative sunt cele afișate, la cerere, de programul PCMODEL.

Tabelul 3

COEFICIENTUL DE ASEMĂNARE CU PSEUDO-MOLECULA (CAP)

Molecula	CAP	Molecula	CAP	Molecula	CAP
propanal	339	butiro-lactonă	682	fructoză	743
benzen	399	tetra-Me-metan	691	acetamidă	746
etanol	554	acid acetic	731	glucoză	748
acetat de etil	653	metil-uretan	738	clor-etan	987
				dioxid de carbon	1000

Concluzii

Algoritmul pentru compararea formelor, constituie o nouă modalitate de comparare a formelor, care nu presupune utilizarea indicilor topologici, ţine seama şi de sarcinile electrice ale atomilor şi este util atât pentru compararea globală a formelor moleculelor, cât şi pentru compararea detaliilor de formă (asemănătoare sau complementare) ale suprafeţei acestora. Deşi aproximarea moleculelor cu grupuri de sarcini electrice punctiforme ar putea pare prea drastică, o comparare a formelor unor molecule de mici dimensiuni, cu ajutorul unui program de calculator adecvat, a dus la rezultate satisfăcătoare.

Bibliografie

1. JURS,P.C. şi ISENHOUR, T.L., Chemical Application of Pattern Recognition, J.Willey, New-York, 1975
2. VERLOOP,A., HOOGENSTRATEN W. şi TIPKER, J., Drug Design, **7**, 165 1967
3. ALLINGER,N.L., "Pharmacology and the Future of Man, **5**, 57 (1972), Proc.5-th Int.Congr.Pharmacol., Maxwell R.A.(ed.), Basel, 1972; cf.9
4. BALABAN,A.I., "Steric Fit in QSAR", Springer, Berlin, 1980, cf.9
5. BALABAN,A.T., Theor,Chim.Acta., **53**, 1979, p.355
6. BALABAN,A.T. şi MOŢOC, I., Math. Chem., **5**, 1979, p.197
7. SIMON,Z., BALABAN,A.T., CIUBOTARIU,D. şi BALABAN,T.S., Rev.Roum.Chim.,**30**, 1985, p.95
8. SIMON,Z., CHIRIAC,A., HOLBAN,S., CIUBOTARIU D. şi MIHALAS, G.I., Minimum Steric Difference, The MTD Method for QSAR Studies, Wiley J., New-York, 1984
9. CIUBOTARIU,D., Structură - reactivitate în clasa derivaţilor acidului carbonic (teză de doctorat), Institutul Politehnic, Bucureşti, România, 1987
10. KAUFMANN,I.J., Int.J.Quantum.Chem., QBS4, 1977, p.375
11. BALABAN, A.T., CIUBOTARIU,D. şi IVANCIUC,O., MATCH, **25**, 1990, p.41
12. SIMON, Z., Rev.Roum.Chim.,**32**, 1987, p.1103
13. SIMON,Z., Rev.Roum.Chim., **37**, 1992, p.323

Intrat în redacţie : 15 VI 1993

TĂNASE DOBRE
OCTAVIAN FLOAREA
ROMULUS DIMA

Obţinerea sulfului din minereuri vulcanice prin prelucrarea termică a suspensiilor de concentrat

I. Cercetări de laborator

C.Z.: 661. 212

Aspects of sulphur recovery from Romanian rocks are presented. The paper is divided in four parts.

The first part describes the experimental plant and presents the conclusions obtained when suspensions are treated with water-vapour overpressure corresponding to the sulphur melting temperature.

Restrictions for acceptable yields in sulphur recovery are established.

Sulful constituie una dintre materiile prime de bază ale industriei chimice, având, împreună cu petrolul, cărbunii şi sarea, un rol determinant în existenţa şi dezvoltarea acesteia. În prezent, necesarul de sulf pe plan mondial, este asigurat în proporţie de 35-40 % din sulfuri (pirită şi altele) şi în proporţie de peste 60 % din sulf elementar, din care peste 80 % provine din exploatarea unor zăcăminte de sulf nativ.

Sulful nativ, probabil de origine vulcanică, se află cantonat în roci diverse, cele mai multe fiind tot vulcanice.

Se exploatează în mod curent sulful nativ cantonat în roci nevulcanice (SUA, CSI, Polonia, Italia), prin procedee particularizate de conţinutul util al minereului, de adâncimea cantonării, cât şi de natura rocii însoţitoare. În acest sens, este de remarcat procedeul de topire cu apă sub presiune direct în minereu (Frasch - SUA), procedeul de topire-vaporizare a minereului concentrat grosier (Italia) şi procedeul de topire cu abur sub presiune a suspensiilor de concentrate de minereu (CSI, Polonia). Este de precizat că procedeele susmenţionate au ca bază comună faptul că sunt aplicabile unor minereuri bogate, caracterizate de un conţinut de sulf de peste 40 % g/g.

În ceea ce priveşte exploatarea sulfului nativ cantonat în roci eruptive, se pare că încercările de până acum se înscriu într-un lung lanţ de eşecuri şi dezastre financiare [1].

Conţinutul de sulf redus din minereu (între 15-25 % g/g), natura şi duritatea rocii de cantonare par să fie elementele determinante ale eşecurilor susmenţionate.

În lucrarea de faţă se insistă asupra unor aspecte ale încercării de valorificare a minereului vulcanic cu sulf din masivul Călimani, care se derulează în mai multe etape, începând cu 1975.

Cu toate controversele, stadiul la care a ajuns această tentativă îi conferă posibilităţi de a fi finalizată.

Existenţa unei rezerve geologice certe de peste $7 \cdot 10^7$ mii tone sulf în concentraţii între 16-25 % g/g, realizarea condiţiilor de minerit în carieră, capacitatea de exploatare tehnologică a liniilor de flotare aflate în funcţiune, investiţia parţială privind valorificarea suspensiilor de flotaţie prin tratare cu abur sub presiune, experienţa obţinută în cercetare-proiectare şi exploatare în această perioadă – reprezintă motive care conferă şanse existenţei exploatării din Călimani.

Multe obiecţii, în primul rând costul de producţie pentru obţinerea sulfului tehnic, constituie obstacole peste care se poate trece cu greu.

Dr.ing. TĂNASE DOBRE, prof.dr.ing. OCTAVIAN FLOAREA, conf.dr.ing. ROMULUS DIMA,
Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea Tehnologie Chimică

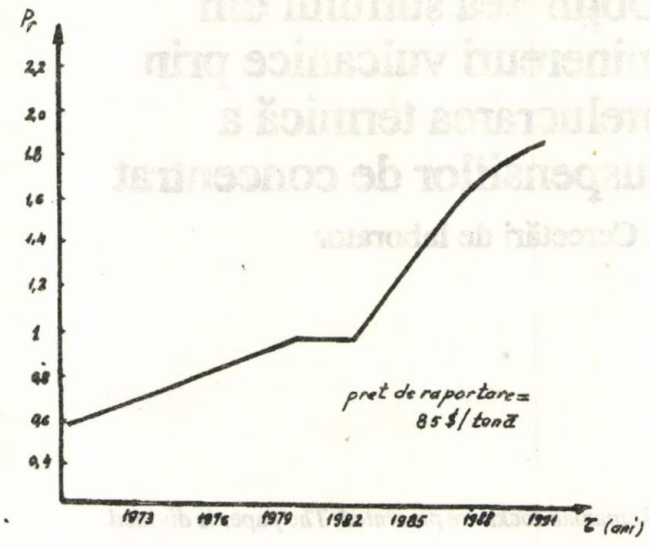


Fig.1. Evoluția în timp a prețului relativ al sulfului tehnic(min 95% g/g-sulf)

Tabelul 1

PROPRIETĂȚI ALE SUSPENSIILOR DE CONCENTRATE DE SULF PROVENITE DIN ROCA ALBĂ SILICIOASĂ

Tip / Parametru		I	II	III	IV	V
r	kg.solid / kg.apă	0,25-0,6	0,25-0,6	0,25-0,6	0,25-0,6	0,25-0,6
pH*		5-9	5-9	5-9	5-9	5-9
s	kg.sulf / kg.solid	40,3	46,2	51,32	60,82	70,4
Compoziție mineralogică	CaO%	4,23	3,25	2,05	1,96	2,52
	MgO%	0,7	0,43	0,25	0,36	0,22
	CO_2%	1,11	1,80	0,60	0,75	0,26
	Al_2O_3%	9,38	8,82	9,11	7,32	5,02
	Fe_2O_3%	15,63	14,05	13,52	10,17	6,85
	SiO_2%	26,50	24,30	21,60	16,71	10,25
	SO_4^{-2}%	2,15	1,75	1,55	0,99	0,33
Granulometrie solide	> 0,25mm	4,15	4,03	4,05	17,05	3,02
	0,25-0,16mm	5,19	4,39	4,41	8,65	3,42
	0,16-0,074mm	15,91	15,04	13,14	11,00	11,14
	> 0,074mm	74,74	76,5	78,4	63,35	82,4

* depinde de vârsta suspensiei și de tipurile de reactivi folosite în flotație

Timpul poate fi inamic sau aliat, așa cum rezultă din figura 1, care prezintă evoluția prețului sulfului pe piața mondială a ultimilor 20 de ani.

Scoaterea sulfului din suspensiile de concentrate reprezintă finalizarea valorificării a cărei eficiență poate fi puternic afectată de randamentul și consumul de energie corespunzător acestei faze.

Pentru realizarea acestei separări se utilizează încălzirea directă cu abur a suspensiei până la depășirea temperaturii de topire a sulfului, când în sistem acesta devine fază lichidă dispersă care, în anumite condiții, se poate aduna distinct, astfel încât se creează condiții pentru extragerea acestuia.

Deși aparent foarte simplu, procesul este determinat de un număr foarte mare de factori cu acțiune diversă asupra fenomenelor de încălzire, topire, coalescență, separare, care descriu evoluția acestuia.

Între factorii importanți sunt de remarcat cei care caracterizează suspensia, prezentați în tabelul 1, dar și cei care determină geometria utilajului, regimul de curgere din acesta, modalitatea și viteza de încălzire, utilizarea de reactivi de favorizare a coalescenței și separării. Descărcarea sulfului separat se poate face sub presiune, ca sulf topit, sau prin depresurizare controlată, când picăturile de sulf , solidificate sub formă de granule mari, se separă de rest prin cernere rapidă. Noi factori specifici soluției tehnice adoptate influențează această fază.

Pentru problemele care rezultă din cele semnalate, s-a urmărit obținerea unui răspuns, pornind de la cercetarea de laborator până la cea de implementare industrială.

Prezentarea instalatiei experimentale

Cercetarea de laborator a avut drept scop determinarea condițiilor în care procesul de autoclavizare (încălzire, topire, separare) cu obținere de sulf granular decurge în condiții acceptabile.

În acest sens s-a conceput, proiectat și realizat instalația experimentală pilot de laborator, prezentată în figura 2.

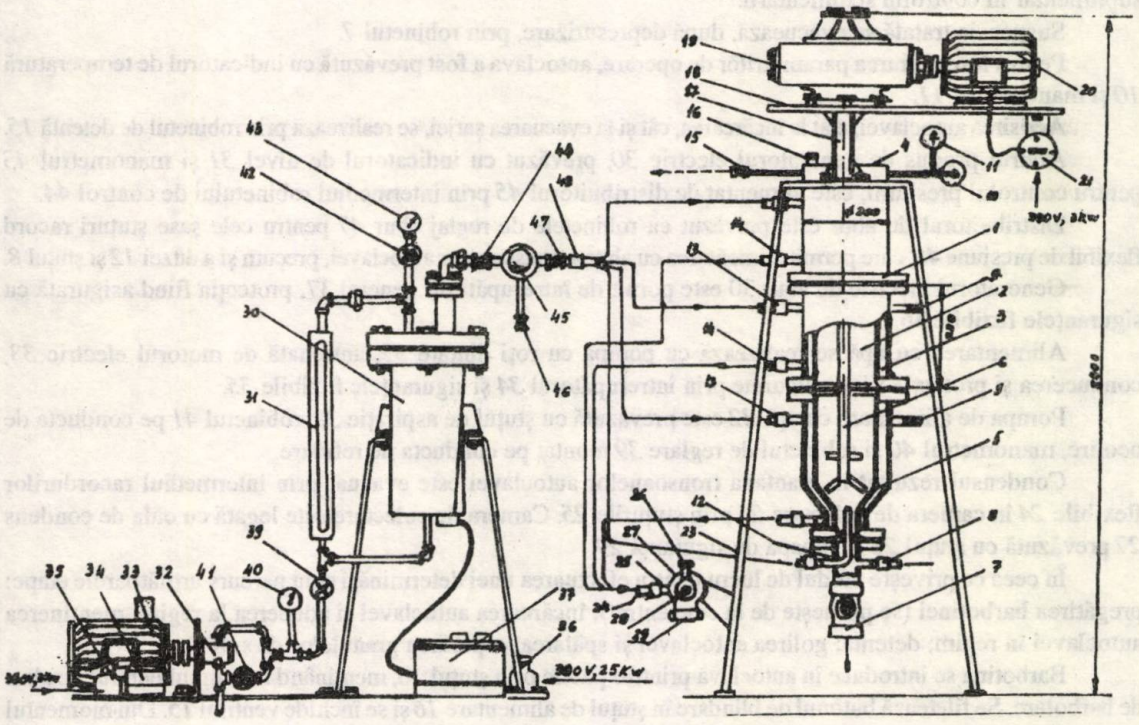


Fig. 2. Prezentarea instalației pilot de laborator

1 - tronson autoclavă, *2* - cameră interioară, *3* - manta încălzire, *4* - capacul autoclavei, *5* - fund conic, *6* - agitator, *7* - robinet evacuare produs autoclavizat, *8* - stuț încălzire duză abur viu, *9* - robinet aerisire manta, *10* - indicator temperatură, *11* - monometru, *12* - duză abur viu, *13* - stuț intrare manta, *14* - stuț evacuare condens manta, *15* - robinet detentă, *16* - stuț alimentare barbotină, *17* - picior susținere reductor, *18* - placă fixare, *19* - reductor 1/10, *20* - întrerupător trifazic manual, *22* - racord flexibil de presiune, *23* - stativ susținere, *24* - racord flexibil de presiune, *25* - stuț intrare cameră colectoare condens, *26* - cameră colectare condens, *27* - oală condens, *28* - stuț evacuare condens, *29* - supapă oală condens, *30* - generator abur 1-5 at, *31* - indicator nivel, *32* - pompă alimentare cu roți dințate, *33* - motor alimentare pompă, *34* - întrerupător comandă motor pompă, *35* - siguranțe fuzibile, *36* - siguranțe fuzibile 30A, *37* - întrerupător general, *38* - stuț intrare apă, *39* - robinet intrare apă, *40* - manometru presiune pompă, *41* - robinet ocolire pompă, *42* - robinet izolare manometru, *43* - manometru presiune abur, *44* - robinet general abur, *45* - distribuitor abur viu, *46* - robinet aerisire distribuitor, *47* - robinet reglaj abur viu, *48* - stuț racord flexibil de presiune

S-au avut în vedere următoarele:

- variația geometriei și volumului autoclavei, prin asamblarea sa într-un număr variabil de tronsoane;
-operarea instalației într-un domeniu de presiune cuprins între 1-5 at;
- posibilitatea încălzirii directe cu abur viu și indirect, prin mantaua exterioară;
- controlul debitului de abur pentru fiecare tronson, precum și al presiunii din autoclavă;
- asigurarea condițiilor de control al realizării depresurizării (detentei) autoclavei, astfel încât să rezulte sulf granular separabil.

Instalația pilot experimentală se compune din: autoclava propriu-zisă, formată din maxim 5 tronsoane a 3,5 l fiecare; generatorul de abur, compus dintr-un fierbător electric special și sistemul de alimentare cu apă; sistemul de alimentare cu abur a autoclavei și cel de colectare-descărcare a condensului; sistemul de agitare a barbotinei din autoclavă; elemente de reglare manuală și înregistrare a parametrilor.

Autoclava, confecționată din oțel, are tronsonul inferior cu fund conic *5* și este susținută pe stativul *23*.

Amestecul de autoclavizat se încarcă în autoclavă prin ștuțul 16, prevăzut cu capacul *4* și este agitat continuu cu ajutorul dispozitivului *6*, antrenat de motorul trifazic *20*, situat pe placa de fixare *18* susținută de piciorul de fixare *17*, prin intermediul reductorului *19*.

Etanșarea arborelui agitatorului se realizează cu ajutorul unor presetupe.

Pornirea și oprirea sistemului de antrenare a agitatorului se face prin întrerupătorul *21*.

Fiecare tronson al autoclavei are manta de încălzire *3*, prevăzută cu ștuț de intrare abur *13* și ieșire condens *14*, precum și cu robinet de aerisire *9*.

Aburul viu, primar, barbotează în suspensia din autoclavă prin duza *12* și/sau ștuțul *8*, astfel încât procesele de sedimentare a solidelor în fundul conic să fie practic împiedicate. Agitarea mecanică contribuie suplimentar în controlul sedimentării.

Suspensia tratată se evacuează, după depresurizare, prin robinetul *7*.

Pentru înregistrarea parametrilor de operare, autoclava a fost prevăzută cu indicatorul de temperatură *10* și manometrul *11*.

Aerisirea autoclavei, atât la încărcarea, cât și la evacuarea șarjei, se realizează prin robinetul de detentă *15*.

Aburul produs de generatorul electric *30*, prevăzut cu indicatorul de nivel *31* și manometrul *43* pentru controlul presiunii, este alimentat de distribuitorul *45* prin intermediul robinetului de control *44*.

Distribuitorul de abur este prevăzut cu robinetele de reglaj abur *47* pentru cele șase ștuțuri racord flexibil de presiune *48*, care permit alimentarea cu abur a tronsoanelor autoclavei, precum și a duzei *12* și ștuțul *8*.

Generatorul electric de abur 30 este pornit de întrerupătorul general 37, protecția fiind asigurată cu siguranțele fuzibile 36.

Alimentarea cu apă se realizează cu pompa cu roți dințate *32*, antrenată de motorul electric *33*, conducerea și protecția fiind asigurate prin întrerupătorul *34* și siguranțele fuzibile *35*.

Pompa de alimentare cu apă *32* este prevăzută cu ștuțul de aspirație *38*, robinetul *41* pe conducta de ocolire, manometrul *40* și robinetul de reglare *39* montat pe conducta de refulare.

Condensul rezultat în mantaua tronsoanelor autoclavei este evacuat prin intermediul racordurilor flexibile *24* în camera de colectare *26* prin ștuțurile *25*. Camera de colectare este legată cu oala de condens *27* prevăzută cu ștuțul *28* și supapa de siguranță *29*.

În ceea ce privește modul de lucru pentru efectuarea unei determinări s-au parcurs următoarele etape: pregătirea barbotinei (se pornește de la concentrat); încărcarea autoclavei și aducerea la regim; menținerea autoclavei în regim; detenta; golirea autoclavei și spălarea; separarea granulelor de sulf.

Barbotina se introduce în autoclavă printr-o pâlnie prin ștuțul *16*, menținând tot timpul debitul de abur de barbotare. Se filetează butonul de blindare în ștuțul de alimentare *16* și se închide ventilul *15*. Din momentul începerii introducerii barbotinei se pornește agitatorul autoclavei. În timp de 2-10 min se mărește progresiv debitul de abur și, implicit, presiunea, până la atingerea regimului de lucru, acționând robinetele *44* și *47*.

Regimul de lucru, caracterizat prin menținerea în autoclavă a presiunii de lucru cu limita de variație de 0,2-0,3 at, se realizează prin acționarea robinetului *47*; durata regimului de lucru s-a cronometrat.

Detenta se realizează prin deschiderea robinetului *15* și are ca efect solidificarea picăturilor de sulf conținute în barbotină ca urmare a scăderii temperaturii.

Durata detentei s-a cronometrat. Pentru a evita blocarea cu produs de autoclavizare a ștuțului 8 și duza *12*, în toată această perioadă se menține injectarea aburului.

Evacuarea produsului se face deschizând robinetul *7* și oprind apoi agitarea. Dacă racordul de golire este blocat, se sparge dopul format. Spălarea autoclavei se face după fiecare măsurătoare prin încărcarea acesteia cu apă rece în condiții de agitare.

Separarea particulelor de sulf solid s-a făcut trecând printr-o sită nr.042 STAS 1077/67 suspensia obținută după golirea autoclavei. Granulele obținute se spală până la îndepărtarea tuturor impurităților.

Cecetarea experimentală a urmărit, pentru început, să stabilească atât tipurile, cât și concentrațiile de substanțe chimice care trebuie adăugate masei de autoclavizat, astfel încât procesul să se desfășoare acceptabil. După fixarea dozelor de reactivi de adaos, s-a urmărit influența raportului solid-lichid, a conținutului de sulf din solid, a agitării, a duratei de regim și a celei de detentă și a altor parametri asupra randamentului de obținere a sulfului.

Interpretarea rezultatelor obținute, corelată cu mecanismul propus pentru procesele elementare, care concură la separarea sulfului, a condus la adaosul de reactivi.

Ca reactivi de adaos s-au utilizat perechi de sisteme: produs petrolier - produse anorganice [2-6, 8-10], sau numai silicat de sodiu, așa cum se recomandă în [7].

Suspensiile de lucru au fost preparate din concentrate de rocă albă silicioasă prin amestecare cu apă.

S-au preparat și suspensii provenite din concentrat din rocă andezitică (mai bogat în CaO, MgO decât cele prezentate în tabelul 1), în special pentru a stabili influența pH-ului asupra randamentului de valorificare al acestora.

Rezultatele experimentale și interpretarea lor

Primele măsurători au vizat alegerea și stabilirea dozei de reactivi astfel încât autoclavizarea să fie posibilă în condiții de randament rezonabil. Extragerea s-a făcut cu sulf topit. Pentru suspensiile cu care s-a lucrat, s-au utilizat sistemele de reactivi cu dozele de bază din tabelul 2.

Tabelul 2

SISTEME DE REACTIVI ȘI DOZELE DE BAZĂ ALE ACESTORA.(kg/t DE SOLID)

Component / Sistem	MD	TPF	S	SS	AC Observații
a	7	7	3	-	- susp. RAS
b	7	-	-	4	- susp. RAS
c	-	-	-	7	- susp. RAS
d	7	6	-	-	fct.pH susp. ADN

MD- motorină tratată; TPF- tripolifosfat de sodiu tehnic cristalizat; S- carbonat de sodiu tehnic anhidru; SS-silicat de sodiu sol. 50%;AC-acid clorhidric tehnic 35%.

În figura 3 se prezintă influența dozei de reactivi asupra randamentului de scoatere a sulfului topit din autoclavă.

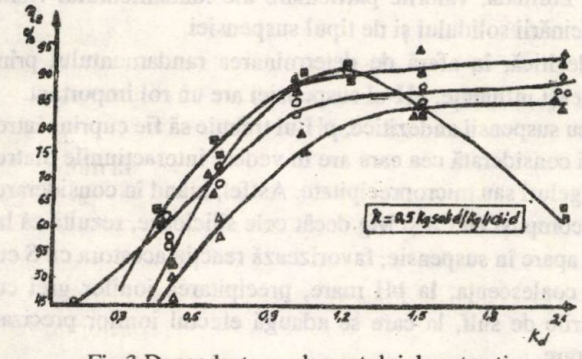


Fig.3.Dependența randamentului de extracție a sulfului, de doza de reactiv (suspensie V,▲ O △)
▲-sistem reactivi a; O -sistem reactivi b
△-sistem reactivi d-suspensie andezitică s=70,5%
■ -sistem reactivi c-prelucrare prin granulare

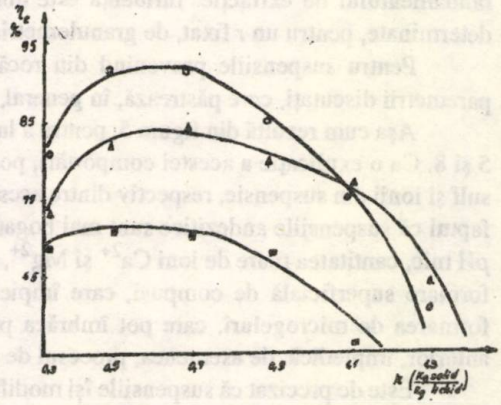


Fig. 4. Influența raportului solid/lichid asupra randamentului de extracție (sistem reactivi: a)
O-suspensia V;▲ -suspensia III;
■ -suspensia I

Este de precizat că în toate măsurătorile efectuate, *p*H-ul suspensiilor a fost sub 9,5 pentru cele din rocă albă silicioasă şi în jur de 6,5 pentru cele din rocă andezitică.

În cazul utilizării silicatului de sodiu ca reactiv de adaos nu s-a reuşit obţinerea de sulf topit, iar la granulare, creşterea dozei peste 8,4 kg/t de solid determină o scădere importantă a randamentului de extracţie. Explicaţia comportării diferite faţă de celelalte sisteme de reactivi trebuie căutată în modul de acţiune diferit, preponderent de tip detergent cu efect de control al coalescenţei, pe care acesta îl determină în procesul de autoclavizare. Suspensiile andezitice nu au putut fi prelucrate utilizând ca reactiv silicat de sodiu sau sisteme care îl conţin.

O influenţă mare asupra randamentului de extracţie ca şi asupra consumului specific de energie o are conţinutul de fază solidă al suspensiei, caracterizat prin raportul solid-lichid (r).

În figura 4 se pune în evidenţă influenţa menţionată. Datele prezentate se referă la prelucrări de şarje prin granulare, utilizând sistemul de reactivi "a" cu coeficient unitar al dozei ($K_d = 1$). Este important de precizat că încercările de utilizare a suspensiei de tip IV în evidenţierea acestei dependenţe nu au fost însoţite de succes, nereuşindu-se extrageri acceptabile ale sulfului nici ca sulf topit, dar nici granular. Comportarea este explicabilă, dacă se observă compoziţia granulometrică a fazei solide a suspensiei, care, prin fracţia de particule mari (17 % peste 0,25 m), face ca separarea zonală rapidă a acestora prin sedimentare să împiedice acumularea şi extragerea ulterioară a sulfului în, şi respectiv, din aceleaşi zone.

Prin creşterea conţinutului de fază solidă din suspensie se realizează creşterea viscozităţii efective a acesteia, cu efect direct asupra intensităţii fenomenelor de sedimenatre şi coalescenţă caracteristice perioadei de separare a sulfului în autoclavă, ceea ce explică scăderea randamentului de extracţie.

Prelungirea duratei perioadei de separare nu conduce la creşterea semnificativă a randamentului de extracţie (fig. 5). Această comportare este, probabil, determinată de acţiunea agitării mecanice, care urmăreşte menţinerea în stare nesedimentată a particulelor solide de steril. Astfel, din relaţia Zwietering [11]:

$$\frac{nD^{0,85}}{V_l^{0,1} \cdot d_p^{0,2} \cdot \left(g\frac{\Delta\rho}{\rho_l}\right)^{0,45}} = K(T/D)^a B^{0,13}$$

se obţin, având în vedere valorile numerice ale mărimilor ($n = 92$ rot/min; $D = 0,1$ m; $g = 10$ m/s^2; $\Delta\rho = 800$ kg/m^3; $\rho_l = 1000$ kg/m^3; $\upsilon_l = 4 \cdot 10^{-7}$ m^2/s; $T = 0,145$ m) pentru diametrul particulelor disperse împiedicate să se depună, valori între 0,05 şi 0,15 mm, în funcţie de conţinutul de fază solidă. În consecinţă, particulele de sulf, care nu trec prin coalescenţă peste aceste dimensiuni nu se vor putea separa.

Din figura 4 se constată că cele mai bune randamente se obţin pentru un raport solid/lichid între 0,5 şi 0,7, dar nu este exclus ca cerinţele de consum energetic redus să permită operarea şi cu rapoarte mai mari.

Din aceeaşi figură rezultă şi influenţa conţinutului de sulf din solidul din suspensie asupra randamentului de extracţie. Influenţa este absolut normală, valorile particulare ale randamentului fiind determinate, pentru un *r* fixat, de granulometria măcinării solidului şi de tipul suspensiei.

Pentru suspensiile provenind din rocă andezitică, în afară de determinarea randamentului prin parametrii discutaţi, care păstrează, în general, aceleaşi influenţe, pH-ul suspensiei are un rol important.

Aşa cum rezultă din figura 5, pentru a lucra cu suspensii andezitice, *p*H-ul trebuie să fie cuprins între 5 şi 8. Ca o explicaţie a acestei comportări, poate fi considerată cea care are în vedere interacţiunile dintre sulf şi ionii din suspensie, respectiv dintre acesta şi geluri sau microprecipitate. Astfel, luând în considerare faptul că suspensiile andezitice sunt mai bogate în compuşi cu Ca şi Mg decât cele silicioase, rezultă că la *p*H mic, cantitatea mare de ioni Ca^{2+} şi Mg^{2+}, care apare în suspensie, favorizează reacţia acestora cu S cu formare superficială de compuşi, care împiedică coalescenţa; la *p*H mare, precipitarea ionilor grei cu formarea de microgeluri, care pot îmbrăca picăturile de sulf, la care se adaugă efectul ionilor precizat anterior, împiedică, de asemenea, procesul de separare.

Este de precizat că suspensiile îşi modifică *p*H-ul în timp, devenind slab acide, ca urmare a absorbţiei şi reacţiei foarte lente a oxigenului cu sulful din suspensie.

În figura 6 se urmăreşte punerea în evidenţă a efectului duratei de regim asupra randamentului de execuţie.

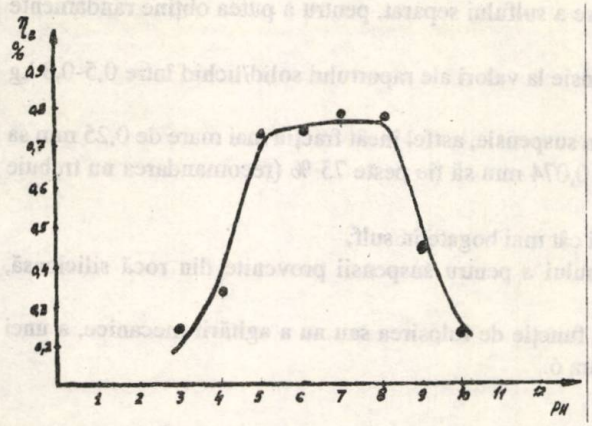


Fig. 5. Influența pH-ului asupra randamentului de extracție din suspensie andezitică (r = 0,5; s = 0,41, sistem reactivi d; 76% < 0,074 mm pentru măcinare solid)

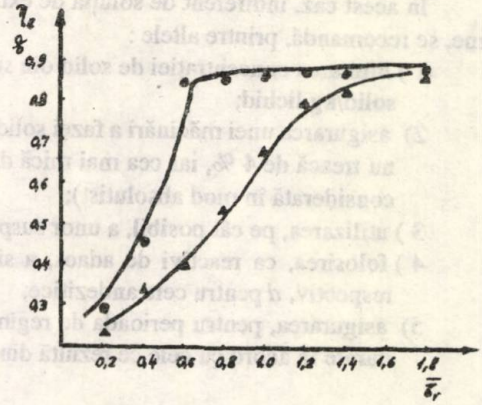


Fig. 6. Influența duratei de regim asupra randamentului de extracție (suspensia V, sistem reactivi a; r = 0,6)
● - fără agitare mecanică
▲ - cu agitare mecanică

În această reprezentare, tipul adimensional s-a obținut prin raportarea celui de regim la cel de sedimentare ipotetică [$\tau_{sed} = V_s/(W_o A)$]. Pentru aceasta din urmă s-a considerat sedimentarea în domeniul Stokes a particulelor de sulf cu diametrul mediu conform analizei granulometrice, acceptând pentru faza continuă exprimarea viscozității printr-o relație Einstein.

Coexistența coalescenței și sedimentării sulfului în perioada de regim este clar demonstrată de reprezentarea din figura 6. Astfel, dacă coalescența ar fi absentă, atunci randamentul ar trebui să fie în jur de 0,5, indiferent de agitarea mediului. În același timp, dacă sedimentarea ar fi redusă ca pondere, agitarea mediului, care împiedică acest fenomen, ar trebui să nu influențeze.

Deși rezultă că agitarea mecanică nu este recomandată în această perioadă, se pare că în cazul operării prin granulare ea conduce la un produs mai pur și cu o distribuție granulometrică uniformă.

În figura 7 se susține această afirmație, urmărind, în același timp, punerea în evidență a unuia dintre efectele duratei de detentă asupra procesului.

Prin fenomenele implicate (fierbere în masă, răcire, înghețare cu miez fierbinte), dar, mai ales, prin evoluția lor rapidă, procesul de detentă este important. El poate compromite procesul, atunci când se desfășoară foarte rapid, când conduce la produs granular mărunt neseparabil sau greu separabil sau când, dimpotrivă, evoluția este foarte lentă, astfel încât sulful separat îngheață, blocând autoclava.

Toate cele prezentate duc la acceptarea viabilității tehnologice a soluției de valorificare a suspensiilor de concentrat de sulf prin topire cu abur sub presiune.

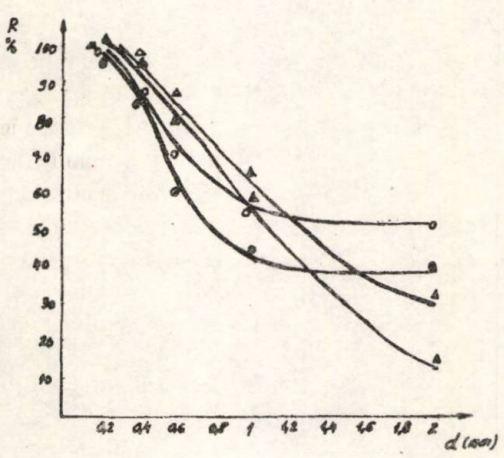


Fig. 7. Curbe granulometrice pentru caracterizarea produsului granulat
○ ● - regim de agitare; ○ - detentă lentă, ● - detentă rapidă △, ▲ - regim fără agitare
△ - detentă lentă, ▲ - detentă rapidă

În acest caz, indiferent de soluția de extragere a sulfului separat, pentru a putea obține randamente bune, se recomandă, printre altele :

1) limitarea concentrației de solid din suspensie la valori ale raportului solid/lichid între 0,5-0,8 kg solid/kg lichid;
2) asigurarea unei măcinări a fazei solide din suspensie, astfel încât fracția mai mare de 0,25 mm să nu treacă de 4 %, iar cea mai mică decât 0,074 mm să fie peste 75 % (recomandarea nu trebuie considerată în mod absolutist);
3) utilizarea, pe cât posibil, a unor suspensii cât mai bogate în sulf;
4) folosirea, ca reactivi de adaos, a sistemului *a* pentru suspensii provenite din rocă silicioasă, respectiv, *d* pentru cele andezitice;
5) asigurarea, pentru perioada de regim, în funcție de folosirea sau nu a agitării mecanice, a unei durate în acord cu cele ce rezultă din figura 6.

Notații

P_r -preț relativ al sulfului;
τ -durată;
η_e - randament de extracție (%);
K_d -coeficient al dozei de reactiv;
n -turația agitatorului (s^{-1});
D -diametrul agitatorului, (m);
T - diametrul autoclavei, (m);
υ_e -viscozitatea cinematică a lichidului, (m^2/s);
d_p -diametrul particulei solide, (m);
$\Delta\rho$ -diferența de densitate solid/lichid, (kg/m^3);
ρ_l -densitate lichid, (kg/m^3);
a,k -constante;
$\overline{\tau}_r$ -durata adimensională de regim;
v_s -volum de suspensie, (m^3);
w_0 -viteză de sedimentare, (m/s);
A -secțiunea autoclavei, (m^2).

Bibliografie

1 . DIMA, R., Teză de doctorat, I.P.București, 1991
2 . * * *, Brevet URSS, 682446, 1979
3 . * * *, Brevet URSS, 660933, 1979
4. * * *, Him.Prom.Gornohim., Ser. 1, 1979, p. 27
5. * * *, Brevet SUA, 629816, 1959
6. * * *, Him.Prom., **7**, 1980, p. 412
7. * * *, Brevet RSR, 65335, 1978
8. * * *, Brevet URSS, 711142, 1980
9. TSAP, S.M., Proizd.Serî. 1, 1980, p. 55
10. TSAP, S.M., Ref.Zh.Khim., 1981, Abstr.7124
11. ZWIETERING, H.A., Chem.Eng.Sci., **8**, 1958, p. 244

Intrat în redacție: 30.V.1991

MIHAI BELCU
EUGEN PINCOVSCHI

Compoziția optimă a gazelor în instalațiile pentru fabricarea acidului sulfuric

CZ: 661. 25

The variation of operation costs for the sulphuric acid plants as function of the reactor-entering gases composition was explored using an optimal-regime simulation program, previously elaborated for the sulphur dioxide oxidation reactors. The influence of some factors, as the nature of raw-materials, the ratio between the energy and catalyst costs, the share of reactor pressure loss, was pointed out. Some of the presented diagrams are useful for the quick calculation of the optimal composition for the gases entering the oxidation reactor.

Această lucrare are ca scop verificarea, prin calcule de modelare și simulare, a funcționării la parametri optimi ai reactoarelor pentru oxidarea bioxidului de sulf, a indicațiilor referitoare la compoziția amestecului de gaze utilizat în instalațiile pentru producerea acidului sulfuric.

Prezentarea modelului matematic

În general se consideră că cel mai adecvat criteriu de optimizare a reactoarelor este constituit din raportul dintre beneficiul realizat și costurile de investiție [1].

În cazul reactoarelor catalitice pentru oxidarea bioxidului de sulf, considerând că beneficiul este proporțional cu producția realizată și că valoarea de investiție este proporțională cu volumul de catalizator necesar, s-a ales într-o serie de lucrări anterioare [2,3] drept criteriu de optimizare mărimea:

$$CO = \frac{\Sigma V_{cat}}{Q \cdot a \cdot (x_{fR} - x_o)} = \frac{\Sigma \tau}{a \cdot x_{fR}} \qquad (1)$$

Raportul respectiv reprezintă practic timpul de contact necesar pentru conversia unui mol de bioxid în condițiile de lucru date.

O relație analitică între criteriul de optimizare ales și concentrație este greu de stabilit, dată fiind dependența complexă dintre variabilele procesului. Ca urmare s-a rulat în mod repetat programul de optimizare elaborat pentru valori constante ale concentrației, obținându-se valori numerice ale criteriului respectiv pentru mai multe concentrații acceptabile din punct de vedere tehnologic. Obținându-se o variație continuă, fără puncte de extrem, s-a ajuns la concluzia că pentru acest parametru este necesar să fie luat în considerație un alt criteriu de optimizare decât cel prezentat anterior.

Noul criteriu de optimizare ales se referă la costurile de exploatare, determinate ca sumă dintre costul energiei necesare pentru vehicularea prin instalație a amestecului de gaze trimise la faza de conversie și cel al catalizatorului necesar pentru această operație. Pentru consumul de energie al unei suflante se poate scrie:

$$E = \text{ct} \cdot Q \cdot \Delta p = \text{ct} \cdot \left(\frac{G}{\rho \cdot a \cdot x_{fR}}\right) \cdot (w^n \cdot \Sigma \Delta h) \qquad (2)$$

Dr. ing. MIHAI BELCU și prof. dr. ing. EUGEN PINCOVSCHI,
Universitatea Politehnica București. Facultatea Chimie Industrială

Cunoscând că:

$$w = \frac{Q}{S} = \frac{G}{\rho a x_{fR}} \cdot \frac{1}{S} \tag{3}$$

şi

$$\Sigma \Delta h = \Sigma \tau \, . \, Q/S \tag{4}$$

rezultă pentru o suprafaţă constantă a reactorului:

$$E_R = ct \cdot \frac{\Sigma \tau}{a x_{fR}} \cdot \left(\frac{1}{a x_{fR}} \right)^{n+1} \tag{5}$$

Pentru exponentul *n*, teoria pierderii de presiune prin straturi granulare propune valori mergând de la 1 (pentru curgerea laminară) până la 1,8 pentru curgerea turbulentă [4]. Deşi vitezele de curgere prin stratul de catalizator sunt relativ reduse, în literatură se indică valori ale exponentului *n* de 1,7 [5] sau în intervalul 1,7- 1,8 [6]. Pentru catalizatorii de tip BASF, diagramele experimentale indică valori de aproape 2 [7] sau în jur de 1,3 [8].

În studiul de faţă s-au calculat valorile criteriului de optimizare sub aspect energetic al reactorului (CE_R) cu relaţia:

$$CE_R = \frac{\Sigma \tau}{a \cdot x_{fR}} \cdot \left[\frac{1}{a \cdot x_{fR}} \right]^{2,8} \tag{6}$$

Pentru cinetica procesului s-a utilizat o ecuaţie de tipul [5]:

$$\frac{dx}{d\tau} = 2,16 \cdot 10^6 \cdot e^{(-90504/RT)} \left[(b - 0,5 \cdot ax) \left(\frac{1-x}{x} \right)^{0,8} - \frac{1}{k_p^2} \left(\frac{x}{1-x} \right)^{1,2} \right] \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{1}{a} \tag{7}$$

Programul de modelare a reactorului a inclus şi condiţiile de optimizare pentru procesele de conversie din strat şi de răcire între straturi, scrise sub forma [2,3]:

$$dx_f / dT_i = 0 \tag{8}$$

şi respectiv:

$$(dx/d\tau)_{n-1,f} = (dx/d\tau)_{n,i} \tag{9}$$

Concentraţia oxigenului din amestecul de gaze a fost calculată cu relaţiile:

$$b = 0,21 - a \tag{10}$$

pentru gazele provenite din arderea sulfului, şi

$$b = 0,21 - 1,361 \cdot a \tag{11}$$

pentru gazele provenite din arderea piritei - relaţie dedusă considerând că circa 5% din bioxid se oxidează la trioxid anterior conversiei.

S-au impus pentru conversia finală valorile de 99,4%; 99,6% şi 99,8%, considerându-se că reactorul este inclus într-o instalaţie funcţionând prin procedeul catalizei duble.

Influenţa proceselor de difuzie internă a fost inclusă în modelul matematic prin intermediul coeficienţilor de utilizare ai catalizatorului, având valorile indicate în literatură [5].

Asemănător cu relaţia (5) s-a dedus un criteriu de optimizare pentru consumul energetic pe restul instalaţiei:

$$CE_I = ct \cdot \left(\frac{1}{a x_{fR}} \right)^{n+1} \tag{12}$$

unde exponentul *n* are valori egale cu unitatea în cazul curgerii laminare şi cu 1,8 în cazul curgerii turbulente.

Consumul energetic total s-a calculat ca sumă a pierderilor de presiune în reactor şi în restul instalaţiei:

$$CE = CE_R + CE_I \tag{13}$$

Dată fiind dificultatea de a calcula valori exacte pentru constantele din relaţiile (2) şi (5), s-a lucrat cu valori relative, alinierea celor două criterii fiind efectuată prin intermediul ponderii pierderii de presiune în straturile de catalizator. Calculând această pondere ca fracţiune a pierderii totale de presiune, cu ajutorul relaţiei:

$$f = \frac{\Delta p_R}{\Delta p_R + \Delta p_I} = \frac{CE_R}{CE_R + CE_I} \tag{14}$$

s-au stabilit valorile criteriilor pentru consumul energetic pentru restul instalaţiei în condiţii standard, după care pentru variaţia cu concentraţia s-au corectat valorile cu ajutorul relaţiei (6) şi al ecuaţiei:

$$CE_I = CE_{Is} \cdot (a_s / a)^{n+1} \tag{15}$$

Pornind de la datele de exploatare, s-au luat în consideraţie pentru variantele standard - alese ca puncte de plecare ale procesului de căutare a optimului - ponderi ale pierderii de presiune în reactor de 25% şi de 30% şi concentraţii de 9% şi 8,5% pentru instalaţiile utilizând ca materie primă sulful, şi respectiv pirita.

Rezultatele modelării

Conform datelor prezentate în figura 1 valoarea timpului de contact necesar pentru conversia unui mol de bioxid are o tendinţă de creştere continuă pe măsura creşterii concentraţiei, tendinţă cu atât mai accentuată, cu cât cantitatea de oxigen disponibilă pentru reacţie este mai redusă.

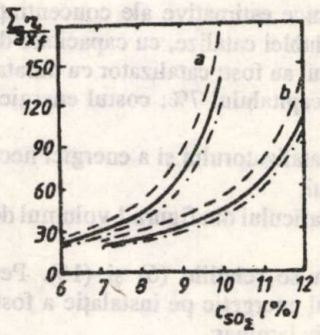


Fig. 1. Variaţia timpului de contact necesar pentru conversia unui mol de bioxid de sulf funcţie de compoziţia gazelor.
Materia primă: *a*) pirită; *b*) sulf; ------ $x_{fR} = 99{,}8\%$; —— $x_{fR} = 99{,}6\%$; - · - · - $x_{fR} = 99{,}4\%$

Trebuie menţionat că în toate variantele de calcul, pentru regimul optim de lucru temperatura de ieşire din stratul 1 a fost de 600°C, la limita admisibilă impusă prin programul de modelare al reactorului elaborat. Rezultă de aici o cale posibilă pentru îmbunătăţirea tehnologiei şi anume introducerea în stratul 1 a unor catalizatori termorezistenţi, care să poată fi utilizaţi la temperaturi de lucru superioare.

Variaţiile valorilor numerice ale celor două componente ale criteriului pentru consumul total energetic sunt reprezentate în figura 2, utilizându-se coordonate relative.

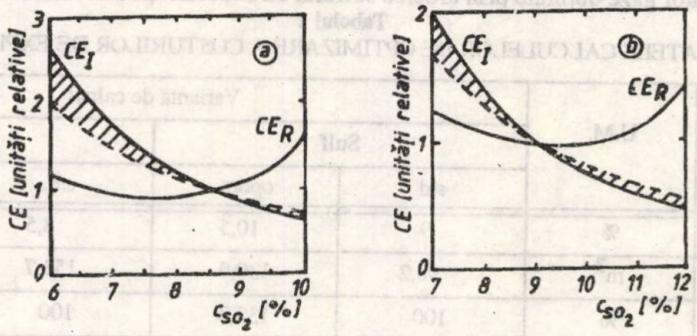


Fig. 2. Variaţia consumurilor energetice funcţie de compoziţia gazelor.
Materia primă: *a*) pirită; *b*) sulf; – – – – regim laminar; —— regim turbulent

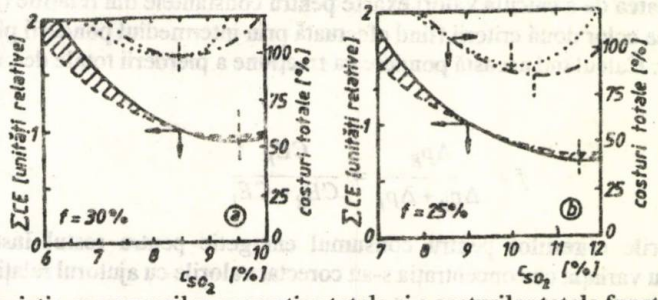


Fig. 3. Variația consumurilor energetice totale și a costurilor totale funcție de compoziția gazelor. Materia primă: *a*) pirită; *b*) sulf; – – – – regim laminar; ——— regim turbulent; cost energie: -------25$/Mw; – · – · – 50$/Mw

Într-un astfel de sistem de reprezentare curbele de variație a consumului energetic al acestuia sunt suprapuse, conversia finală impusă pe reactor, influențând numai valoarea absolută a consumului. În figura 3 se reprezintă variația consumului energetic total cu concentrația gazelor. În comparație cu variantele standard, se obțin consumuri energetice reduse cu până la 28% la concentrații ale bioxidului de sulf de 11,5% pentru gazele obținute prin arderea sulfului și cu până la 7,5% la concentrația de 9,5% pentru gazele obținute prin arderea piritei. Trebuie însă ținut cont de faptul că sporirea volumului de catalizator necesar duce la o distanțare a optimului economic față de cel energetic.

Aspecte economice

Se indică în continuare rezultatele unor calcule economice estimative ale concentrațiilor optime pentru instalații de fabricare a acidului sulfuric prin procedeul dublei catalize, cu capacitate de 200 000 t/an, utilizând ca materie primă sulful sau pirita. Premizele de calcul au fost: catalizator cu durata de utilizare 5 ani, având un preț de cost de 1900 $/t; rata de actualizare a capitalului 7%; costul energiei: 50 $/Mw. Procedura de calcul a fost următoarea:

a) s-a calculat pentru varianta standard suma costurilor catalizatorului și a energiei necesare pentru vehicularea gazelor pe intervalul duratei de viață a catalizatorului;

b) pentru o nouă concentrație s-a determinat cu ajutorul graficului din figura 1 volumul de catalizator necesar, calculându-se noul cost al acestuia;

c) s-au calculat noile consumuri energetice, utilizându-se relațiile (6) și (15). Pentru calcule estimative rapide se pot folosi graficele din figura 2. Consumul energetic pe instalație a fost apreciat ca medie aritmetică între consumurile în regim turbulent și respectiv laminar;

d) s-au însumat costurile modificate ale catalizatorului și energiei.

Procedura de la punctele b) -d) a fost reluată până la atingerea unei valori minime a sumei respective. Regimurile optime obținute sunt indicate în tabelul 1, iar o parte din variațiile costurilor respective este redată grafic în figura 3. Dacă la instalațiile, utilizând pirită, optimul determinat este situat la o valoare a concentrației de 8,5%, corespunzând cu compoziția gazelor prelucrate în mod curent în instalațiile industriale, pentru instalațiile utilizând sulf s-a găsit o concentrație optimă de 10,5%, mai mare decât valoarea uzuală din industrie. Diferența dintre cele două variante este determinată de conținutul de oxigen diferit, cenușile de pirită antrenând o parte din reactantul în exces, necesar deplasării echilibrului reacției. Se poate conta deci pe o reducere a costurilor de exploatare în cazul în care un control bun al procesului permite utilizarea unor gaze obținute prin arderea sulfului cu concentrații mai ridicate în bioxid de sulf.

Tabelul 1

REZULTATELE CALCULELOR DE OPTIMIZARE A COSTURILOR DE EXPLOATARE

Parametrul	U.M.	Varianta de calcul			
		Sulf		Pirită	
		std	optim	std.	optim
concentrație SO_2	%	9	10,5	8,5	8,5
vol. cat. necesar	m^3	98,2	130,9	153,7	153,7
cost catalizator	%	100	133,3	100	100
cost energie	%	100	77,1	100	100
sumă costuri	%	100	85,7	100	100
economii	%	–	14,3	–	–
"	$/an		63750	–	–

Tabelul 2

REZULTATELE CALCULELOR DE OPTIMIZARE
FUNCȚIE DE PONDEREA PIERDERII DE PRESIUNE ÎN REACTOR

Pondere reactor, %	Sulf			Pirită		
	20	25	30	25	30	35
concentrație optimă %	11	10,5	10,5	8,5	8,5	8,5
ec. față de var. std.,	15,7	14,3	12,9	–	–	–

Tabelul 3

REZULTATELE CALCULELOR DE OPTIMIZARE ÎN CAZUL ÎN CARE COSTUL ENERGIEI ESTE REDUS LA 25 $/Mw

Pondere reactor, %	Sulf			Pirită		
	20	25	30	25	30	35
concentrație optimă %	10,5	10,5	10	8,5	8,5	8
ec. față de var. std.,	8,7	7,8	7,0	–	–	0,3

În tabelul 2 se indică influența ponderii pierderii de presiune din reactor (ca procentaj din diferența de presiune totală dată de suflantă) asupra rezultatelor calculelor de optimizare. Pe masură ce această pondere este mai scăzută în varianta standard, concentrația optimă și economiile, ce pot fi realizate lucrând la compoziții optime ale gazelor, au valori mai ridicate.

Influența raportului dintre costurile catalizatorului și al energiei asupra valorilor concentrației optime este realtiv redusă. Pentru exemplificare, se prezintă în tabelul 3 rezultatele calculelor de estimare economică pentru situația în care prețul de cost al energiei se reduce la 25 $/Mw, cel al catalizatorului rămânând același cu cel indicat inițial.

Concluzii

S-au determinat, prin calcule de modelare, valorile concentrațiilor bioxidului de sulf la care, în reactoare caracterizate prin temperaturi de lucru optime, se obțin costuri de exploatare minime. Dat fiind că aceste valori sunt influențate de factori locali, cum ar fi ponderea pierderii de presiune în reactor din totalul diferenței de presiune asigurată de suflantă, sau raportul dintre costul energiei și cel al catalizatorului, nu se poate emite o apreciere definitivă asupra valorii concentrației optime a gazelor introduse în reactor. Se poate afirma că pentru gazele provenite din arderea sulfului concentrația optimă se află la valori cu circa 2% mai ridicate decât în instalațiile care utilizează ca materie primă pirita.

Pentru îmbunătățirea în continuare a procesului de oxidare catalitică a bioxidului de sulf se pot preconiza:

- elaborarea unor catalizatori rezistenti la temperaturi ridicate, care să permită atingerea în stratul 1 a unor temperaturi de lucru de peste 600°C, sau:
- asigurarea unor instalații de automatizare, care să confere instalațiilor o flexibilitate și siguranță sporită în exploatare, astfel încât să poată fi depășită limita actuală a concentrației (circa 10% SO_2), limită practic determinată de pericolul degradării termice a catalizatorului în cazul ieșirii din regimul normal de funcționare.

În situații concrete, pentru determinarea concentrației optime se poate aplica metodologia indicată în lucrarea de față. Pentru reactoare aflate în exploatare, la schimbarea catalizatorului se pot utiliza, pentru o estimare rapidă, curbele de variație ale indicatorilor de bază prezentate de autori.

Notaţii

a - concentraţie bioxid de sulf, fr. molare;
b - concentraţie oxigen, fr. molare;
CE - criteriu de optimizare energetic;
CO - criteriu de optimizare;
E - consum de energie, kJ;
f - pondere a pierderii de presiune în reactor, fracţiuni de unitate;
G - debit de gaze gravimetric, $kg/m^3 \cdot s$;
k_p - constanta de echilibru pentru reacţia de oxidare a bioxidului de sulf;
Q - debit de gaze, m^3/s
R - constanta gazelor perfecte, 8,12 kJ/kmol;
S - suprafaţa transversală a reactorului, m^2;
T - temperatura de lucru din reactor, K;
V_{cat} - volum de catalizator necesar, m^3;
w - viteza fictivă de curgere a gazelor în reactor, m/s;
x - grad de conversie, fracţiuni de unitate;
Δh - înălţimea stratului de catalizator, m;
Δp - pierdere de presiune în stratul de catalizator;
ρ -densitatea amestecului de gaze, kg/m^3;
τ_c - timp de contact, s.

Indici

f - final;
I - pentru restul instalaţiei (în afara reactorului);
i - intrare în strat;
n - număr strat;
o - iniţial pe reactor;
R - reactor;
s - varianta standard.

Bibliografie

1. CURIEVICI, I., Optimizări în industria chimică, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980
2. BELCU, M., ISOPESCU, A. şi PINCOVSCHI, E., Rev. Chim. (Bucureşti) **33**, nr. 11, 1982, p. 1030
3. BELCU, M., ISOPESCU, A. şi PINCOVSCHI, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, nr. 5, 1983, p. 428
4. BRATU, Em., Operaţii de utilaje în industria chimică - vol. 1 Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984
5. BORESKOV, G. K., Kataliz v proizvodstvo sernoi kislotî, Goshimizdat, 1954
6. *** Vanadievîie Katalizatorî, Goshimizdat, Moscova, 1963
7. PINCOVSCHI, E., Tehnologia acidului sulfuric, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1967, p. 206
8. *** Prospect BASF - Catalizatori tip 04-10 şi 04-11 pentru fabricarea acidului sulfuric

Intrat în redacţie: 7 V 1992

RADU Z. TUDOSE
STELIAN PETRESCU
LIVIU POPOVICI

Transfer de căldură în filme subțiri

I. Coeficienți individuali

CZ: 536. 27

A method for experimental determination of the individual heat transfer coefficient in descendent thin films, at different points along the film, is presented.
The method implies experimental determination of the flow rate of the initial and final temperatures of the two fluids and of the wall temperatures on the liquid film side.
The method was used to investigate the influence of the pipe length of Re4 on the individual heat transfer coefficient in the case of water thin films.

În cadrul proceselor de transfer de căldură și masă, care au loc în industrie, se folosește în prezent din ce în ce mai mult tehnica filmelor subțiri. Acest lucru este datorat intensificării transferului de căldură și masă în film ca urmare a creșterii suprafeței libere prin prezența valurilor și a intensificării amestecării interne [1-3].

Un număr mare de lucrări existente în literatură abordează studiul transferului de căldură în filme subțiri fără schimbarea stării de agregare [1-20]. Dintre aceste lucrări majoritatea se referă la transferul de căldură în filme subțiri de lichide newtoniene și doar un număr mic tratează transferul de căldură în filme subțiri de lichide nenewtoniene [11-13].

Lucrările de transfer de căldură în filme subțiri de lichide newtoniene se axează, în principal, pe studiul teoretic și experimental privind distribuția temperaturii pe grosimea filmului și pe determinarea coeficientului individual de transfer de căldură. În acest sens se menționează că literatura prezintă multe lucrări, care conțin ecuații criteriale pentru coeficientul individual de transfer de căldură în film sau date referitoare la valori experimentale ale aceluiași coeficient [7-11], [14-20].

Valorile obținute pentru coeficientul individual de transfer de căldură sunt valori medii pe întreaga lungime a filmului.

În această lucrare se prezintă o metodă pentru determinarea experimentală a coeficientului zonal de transfer de căldură în filme subțiri pe diferite zone de pe lungimea filmului. Metoda este valabilă pentru filme subțiri, care se deplasează pe suprafața exterioară a unei țevi verticale și în condițiile în care agentul de încălzire este un lichid, care nu își schimbă starea de agregare în decursul transferului de căldură.

Pe baza metodei s-au determinat valorile coeficientului individual de transfer de căldură pentru filme subțiri de apă pe diferite zone ale lungimii filmului utilizînd ca agent de încălzire apă.

Metoda de determinare a coeficientului, $\alpha_{f,i}$

Această metodă permite determinarea coeficientului individual de transfer de căldură pe zone, în lungul unei țevi verticale pe a cărei suprafață exterioară curge descendent un lichid subțire, ce se încălzește cu un fluid, care se deplasează în contracurent prin interioarul țevii. Metoda face apel la o relație cunoscută:

$$\alpha_{f,i} = \frac{Q_{ced,i}}{A_i(\bar{T}_{p,i} - \bar{T}_{f,i})} \qquad (1)$$

în care: A_i reprezintă suprafața de transfer de căldură din zona i;

$\bar{T}_{p,i}$ – temperatura medie a peretelui în zona i, de partea filmului;

$\bar{T}_{f,i}$ – temperatura medie a filmului în zona i;

$\alpha_{f,i}$ – coeficientul individual de transfer de căldură în film, în zona i;

$Q_{ced,i}$ – fluxul termic cedat de la fluidul de încălzire la filmul de lichid.

Prof. dr. doc. RADU Z. TUDOSE, dr. ing. STELIAN PETRESCU și ing. LIVIU POPOVICI, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iași. Facultatea Chimie Industrială

Debitul termic individual cedat se calculează cu relația:

$$Q_{ced,i} = M_{va} \cdot \rho_a C_{pa} (T_{a,i} - T_{a,i-1}) \tag{2}$$

Temperatura medie a peretelui T_{pi} se determină pe cale experimentală, iar temperatura medie a filmului pentru fiecare zonă ca și T_{ai} sau $T_{a,i-1}$ se calculează cu ajutorul unui set de ecuații, care se stabilesc în continuare.

În acest scop se consideră o porțiune din țeavă, care cuprinde o zonă oarecare *i*. Temperaturile celor două fluide la intrare și ieșire din zona *i* sunt $T_{a,i-1}$, $T_{a,i}$, $T_{f,i-1}$, $T_{f,i}$. La extremitățile țevii temperaturile filmului , ale fluidului de încălzire și ale peretelui țevii de partea filmului sunt T_{fo}, T_{ao}, T_{po} și respectiv T_{ff}, T_{af}, T_{pf}. În zona *i*, la distanța *l* de capătul de sus al țevii, se consideră un volum infinitezimal a cărui înălțime este dl. Temperaturile filmului, ale fluidului de încălzire și ale peretelui la distanța *l* sunt T_f, T_a, T_p

Pentru elementul de volum se poate scrie următoarea ecuație de bilanț termic:

$$dQ_{ced} = dQ_{prim} + dQ_p \tag{3}$$

Considerând că fluidul de încălzire este un lichid care nu își schimbă starea de agregare în decursul procesului și că pierderile de căldură în lungul țevii prezintă o repartiție liniară, fluxurile termice din ecuația (3) au expresiile:

$$dQ_{ced} = M_{va} \cdot \rho_a \cdot C_{pa} \cdot dT_a \tag{4}$$

$$dQ_{ced} = M_{vf} \cdot \rho_f \cdot C_{pf} \cdot dT_f \tag{5}$$

$$dQ_p = \frac{Q_p dl}{L} \tag{6}$$

în care: Q_{prim} – este fluxul termic primit de film;

Q_p – fluxul termic pierdut în mediul ambiant;

L – lungimea țevii.

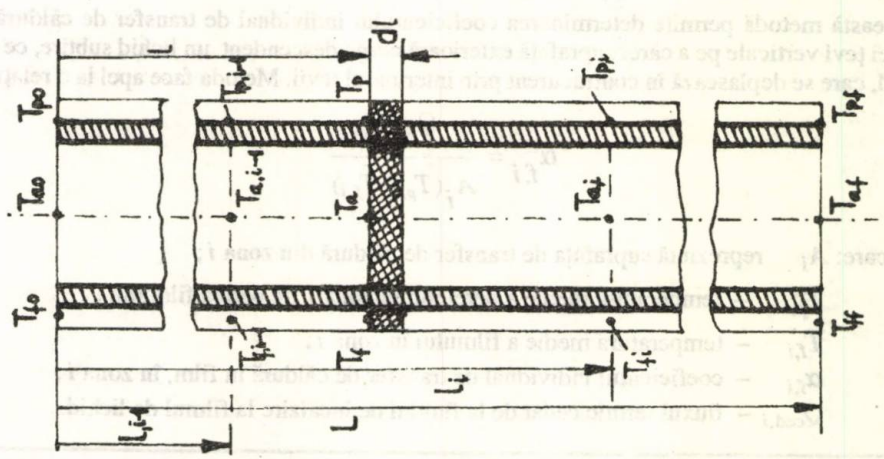
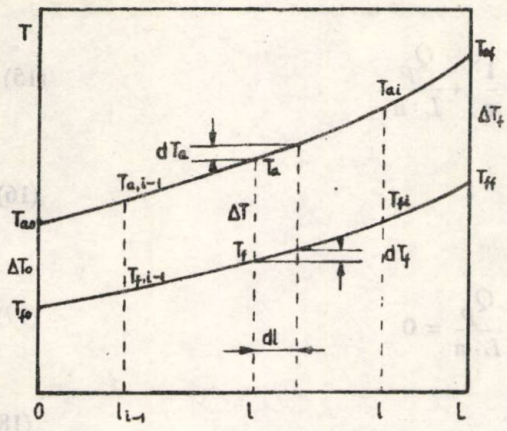


Fig.1. Modelul fizic



În figura 2 este prezentată variația temperaturilor celor două lichide în lungul suprafeței de schimb de căldură. După cum se poate constata, în zona *i*, diferența temperaturilor la intrare, ieșire și la distanța *l* este: ΔT_{i-1}, ΔT_i, ΔT.

Fig.2. Variația temperaturilor T_a și T_f pe lungimea țevii

În aceste condiții ecuația transferului de căldură global pentru volumul infinitezimal este:

$$dQ = K \cdot \Delta T \cdot dA = K\pi\bar{d} \cdot \Delta T \cdot dl \tag{7}$$

în care: Q este fluxul termic transferat;

$\bar{d}$ – diametrul mediu al țevii;

K – coeficientul global de transfer de căldură.

Din ecuația (4) se obține:

$$dT_a = \frac{dQ_{ced}}{M_{va} \cdot \rho_a C_{pa}} \tag{8}$$

iar din ecuațiile (5) și (6) rezultă:

$$dT_f = \frac{dQ_{prim} + dQ_p - \frac{Q_p dl}{L}}{M_{vf} \cdot \rho_f \cdot C_{pf}} \tag{9}$$

Conform figurii 2, diferența dintre dT_a și dT_f este egală cu $d(\Delta T)$; prin urmare se poate scrie:

$$d(\Delta T) = dT_a - dT_f \tag{10}$$

Substituind dT_a și dT_f din (10) cu expresiile corespunzătoare din ecuațiile (8) și (9), ecuația (10) capătă forma:

$$d(\Delta T) = \frac{dQ_{ced}}{M_{va}\rho_a C_{pa}} - \frac{dQ_{prim} + dQ_p}{M_{vf} \cdot \rho_f \cdot C_{pf}} + \frac{Q_p \cdot dl}{LM_{vf} \cdot \rho_f C_{pf}} \tag{11}$$

Deoarece în regim stationar este valabilă relația:

$$dQ_{ced} = dQ_{prim} + dQ_p = dQ \tag{12}$$

și pe baza notațiilor:

$$m = M_{va}\rho_f C_{pa}$$

$$n = M_{vf} \cdot \rho_f \cdot C_{pf} \tag{13}$$

ecuația (11) devine:

$$d(\Delta T) = \frac{k\pi\bar{d}\Delta T dl}{m} - \frac{k\pi\bar{d}\Delta T dl}{n} + \frac{Q_p \cdot dl}{L \cdot n} \tag{14}$$

sau:

$$\frac{d(\Delta T)}{dl} = k\pi\bar{d}\Delta T\left(\frac{1}{m} - \frac{1}{n}\right) + \frac{Q_p}{L \cdot n} \tag{15}$$

Cu notația:

$$\frac{1}{m} - \frac{1}{n} = -\varepsilon \tag{16}$$

ecuația (15) se simplifică:

$$\frac{d(\Delta T)}{dl} + k\pi\bar{d}\varepsilon \cdot \Delta T - \frac{Q_p}{L \cdot n} = 0 \tag{17}$$

Această ecuație ținând cont de condițiile de limită:

$$l = 0;\ \Delta T = \Delta T_o \tag{18}$$
$$l = 1\ ;\ \Delta T = \Delta T$$

admite următoarea soluție:

$$\Delta T = \left(\Delta T_0 - \frac{Q_p}{nkA\varepsilon}\right)e^{-k\pi\bar{d}\varepsilon l} + \frac{Q_p}{nk\varepsilon A} \tag{19}$$

în care: A este aria suprafeței de transfer de căldură.

Cunoscând relația pentru calculul lui ΔT, în continuare se stabilesc ecuațiile cu ajutorul cărora se pot determina T_{ai} și T_{fi}.

Stabilirea expresiei de calcul pentru T_{ai} implică utilizarea ecuațiilor (4) și (7). Aceste ecuații duc la:

$$dT_a = \frac{k\pi\bar{d}\Delta T}{m}dl \tag{20}$$

Dacă în ecuația (20) se substituie ΔT cu expresia sa din (19) se obține:

$$dT_a = \frac{k\pi\bar{d}}{m}\left[\left(\Delta T_0 - \frac{Q_p}{nk\varepsilon A}\right)e^{-k\pi\bar{d}\varepsilon l} + \frac{Q_p}{nk\varepsilon A}\right]dl \tag{21}$$

Prin integrarea ecuației 22 între limitele:

$$l = 0\ ,\ T_a = T_{ao} \tag{22}$$
$$l = l_i\ ,\ T_a = T_{ai}$$

rezultă:

$$T_{a,i} = T_{a0} - \left(\frac{\Delta T_0}{m\varepsilon} - \frac{Q_p}{km \cdot n\varepsilon^2 A}\right)\left(e^{-k\pi\bar{d}l_i} - 1\right) + \frac{Q_p\pi\bar{d}l_i}{m \cdot n\varepsilon A} \tag{23}$$

Pentru determinarea temperaturii T_{fi} se face apel la ecuațiile (5) - (7), care pot fi redate prin:

$$dT_f = \frac{1}{n}\left(\pi k\Delta T dl - \frac{Q_p dl}{L}\right) \tag{24}$$

Ca și în cazul precedent se introduce expresia lui ΔT și se obține după integrare între limitele:

$$l = 0\ ,\quad T_f = T_{fo} \tag{25}$$
$$l = l_i,\quad T_f = T_{fi}$$

ecuația:

$$T_{f,i} = T_{fo} - \left(\frac{\Delta T_o}{n\varepsilon} - \frac{Q_p}{n^2\varepsilon^2 kA}\right)e^{-k\pi\bar{d}\varepsilon l_i} + \left(\frac{\Delta T_o}{n\varepsilon} - \frac{Q_p}{n^2\varepsilon^2 kA}\right) + \frac{Q_p l_i}{nL}\left(\frac{1}{n\varepsilon} - 1\right) \tag{26}$$

Partea experimentală

Pentru determinarea valorilor experimentale ale coeficientului individual de transfer de căldură în film s-a utilizat o instalație pilot a cărei schiță este prezentată în figura 3.

Instalația experimentală este alcătuită în principal dintr-un schimbător de căldură *1* care este o țeavă din oțel inox având lungimea de 2000 mm și diametrul de 29,4x2mm. Tubul este fixat rigid numai la partea superioară , pentru evitarea abaterilor de la verticalitate datorită dilatării. Pe suprafața exterioară a țevii sunt montate șapte termocupluri cupru-constantan t_1 - t_7 la diferite distanțe (ce formează șase zone) cu lungimile l_1 = 0,2, l_2=0,45, l_3=0,75, l_4= 1,1, l_5=1,45, l_6=1,87 m. Aceste termocupluri sunt legate la un milivoltmetru cu afișaj electronic, care măsoară temperatura peretelui la intrarea și ieșirea din fiecare zonă T_{po}, T_{p1}...T_{p6}. La partea superioară a tubului schimbător de căldură este fixat distribuitorul de lichid *2* care permite realizarea unei grosimi uniforme a filmului cu ajutorul unui șurub micrometric *3*. Temperatura filmului la intrare T_{fo} este măsurată cu un termometru cu mercur t_{fo} imersat în lichidul din distribuitor.

La partea inferioară a tubului schimbător de căldură este montat un rezervor colector pentru filmul de lichid *4* a cărui temperatură T_{ff} este măsurată cu ajutorul unui termometru cu mercur t_{ff} imersat în rezervor.

Din rezervorul *4* lichidul curge prin cădere liberă într-un rezervor de alimentare *5* de unde este preluat cu o pompă centrifugă *6* și după ce este răcit într-un schimbător de căldură tubular cu manta *7* prin spațiul tubular intră în distribuitor realizându-se în acest mod o recirculare a lichidului de încălzit.

Răcirea se face cu apă care circulă prin schimbător prin spațiul intertubular în contracurent cu lichidul de încălzit. Se menționează că o parte din lichid după răcire, cât și cel de la preaplinul distribuitorului revine prin curgere liberă în rezervorul *5*.

Agentul de încălzire (în stare lichidă) este transportat cu o pompă centrifugă *8* din vasul de expansiune *9* printr-un încălzitor cu rezistențe electrice *10* și intră pe la partea inferioară a tubului schimbător de căldură *1* circulând în interiorul acestuia. Se realizează în felul acesta transferul de căldură de la lichidul de încălzire la filmul de lichid, ce curge în sens descendent pe suprafața exterioară a tubului schimbător de căldură.

Debitul lichidului de încălzire este măsurat cu ajutorul rotametrului *11* montat pe traseu , iar temperatura la intrarea și ieșirea din tubul schimbător de căldură cu termometrele cu mercur t_{af} și t_{ao}. Pentru reglarea temperaturii T_{ao} se utilizează un termometru de contact fixat pe traseul lichidului de încălzire.

În ceea ce privește reglarea debitelor lichidului de încălzire și filmului de lichid, acesta se realizează manual cu ventilele V_1 și V_2.

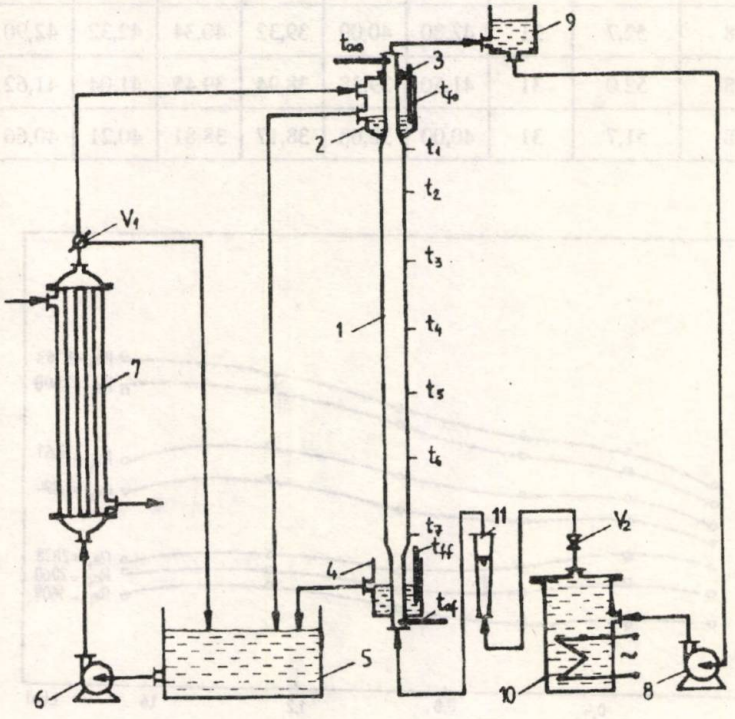


Fig.3. Instalația experimentală

Rezultate şi discuţii

Determinările experimentale s-au efectuat cu instalaţia prezentată anterior (fig.3), utilizând pentru cercetări apă distilată cu temperatura la intrare de 31°C. Ca agent de încălzire s-a folosit apă având temperatura la intrare de 58°C. Rezultatele obţinute sunt redate în tabelul 1.

Pe baza datelor din tabelul 1 şi a ecuaţiilor (1), (2), (23) şi (26) s-au calculat temperaturile celor două lichide la distanţele de 0,2; 0,45; 0,75; 1,1; 1,45 şi 1,87m de capătul superior al ţevii, distanţe care corespund ieşirii din zonele 1,2,3,4,5,6 precum şi valorile coeficientului individual de transfer de căldură pe aceste zone (ca valoare medie pe lungimea zonei).

În figura 4 este prezentată diagrama $\alpha_{f,i} - L_i$ ($L_i = \frac{l_{i-1} + l_i}{2}$) pentru diferite valori ale numărului Re_f.

După cum se poate constata, coeficientul individual de transfer de căldură în filmul de apă ($\alpha_{f,i}$) creşte neuniform de la zona 1 spre 6 respectiv pe lungimea filmului, pentru valori mai mari ale numărului Re_f. La numere Re_f mici se constată prezenţa unor puncte de maxim şi minim în diagrama $\alpha_{f,i}$ -L_i, care arată că $\alpha_{f,i}$ are pe lungimea filmului valori maxime şi minime. Acest lucru poate fi explicat prin existenţa unei zone de instabilitate a valurilor de tip săgeată, care cuprinde o mare parte din lungimea ţevii.

Tabelul 1

DATE EXPERIMENTALE

Debite, l/h		Temperatură agent încălzire, °C		Temperatura film, °C		Temperatura peretelui exterior al ţevii, °C						
M_{va}	M_{vf}	T_{af}	T_{ao}	T_{fo}	T_{ff}	T_{p0}	T_{p1}	T_{p2}	T_{p3}	T_{p4}	T_{p5}	T_{p6}
800	87,6	58	55,4	31	50,00	41,43	45,32	46,54	48,73	48,13	50,17	52,60
800	112,2	58	54,9	31	49,80	41,24	42,00	43,98	48,00	48,26	50,20	52,00
800	153,9	58	54,2	31	48,75	40,92	41,62	43,09	47,49	48,07	49,54	50,81
800	237,1	58	53,3	31	43,20	39,64	39,70	40,34	43,09	43,22	45,07	47,49
800	307,8	58	52,7	31	42,80	40,09	39,32	40,34	42,32	42,90	44,68	47,24
800	409,1	58	52,0	31	41,50	39,38	38,94	39,45	41,04	41,62	43,22	45,58
800	501,9	58	51,7	31	40,00	38,68	38,17	38,81	40,21	40,66	42,32	43,50

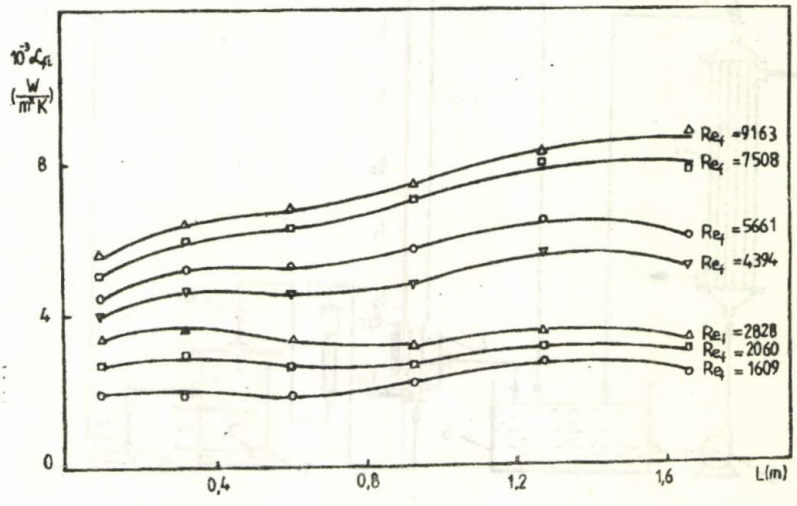


Fig.4. Dependenţa α_{fi}-L_i, pentru diferite valori ale numărului Re_f

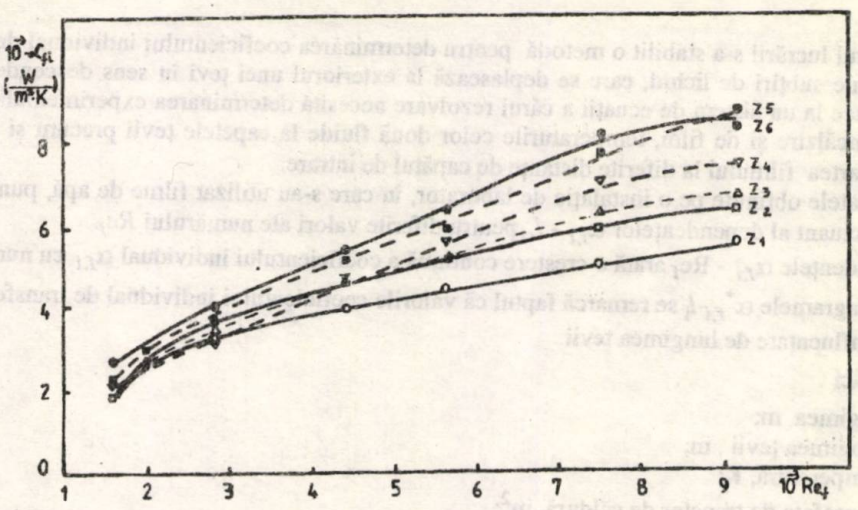


Fig. 5. Dependența $\alpha_{fi} - R_{ef}$, pe zone

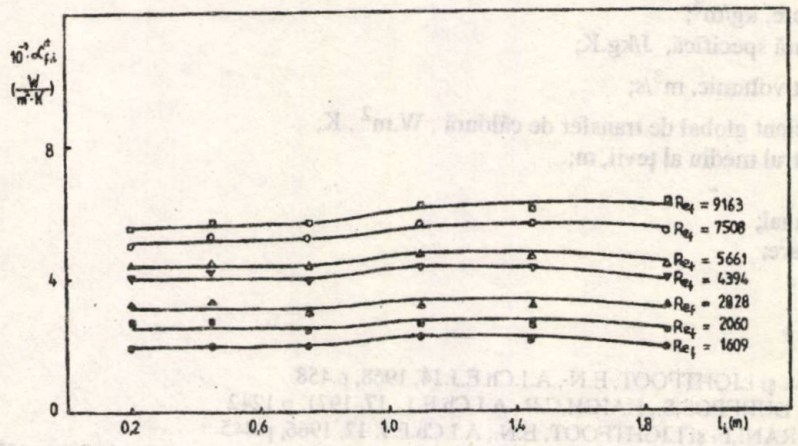


Fig.6. Dependența α_{fi} - l_i, pentru diferite valori ale numărului Re_f

După cum indică literatura [21], această zonă este precedată de zona netedă și zona cu valuri transversale instabile și urmată de zona cu valuri stabilizată de tip săgeată.

Pentru lungimi mari, coeficientul individual de transfer de căldură $\alpha_{f,i}$ are tendință de scădere ușoară.

În figura 5 diagrama $\alpha_{f,i}$ - Re_f ilustrează grafic dependența coeficientului individual de transfer de căldură în film în funcție de numărul Re_f, pentru fiecare zonă. Diagrama arată o creștere semnificativă a lui $\alpha_{f,i}$ cu Re_f, pentru valori mici ale numărului Re_f ($Re_f < 3000$) creșterea lui $\alpha_{f,i}$ este mai însemnată.

$$\alpha^*_{f,i} = \frac{2 \cdot M_{va} C_{pa} (T_{a,i} - T_{ao}) \rho_a}{A_i (T_{po} + T_{p,i} - T_{f,i} - T_{fo})} \qquad (27)$$

În continuare s-a calculat cu relația 27 coeficientul individual de transfer de căldură $\alpha^*_{f,i}$ pe diferite lungimi ale țevii ca valoare medie pe lungimea l_i iar valorile obținute sunt prezentate în graficul $\alpha_{f,i}$ - l_i, (fig. 6). Acest grafic pune în evidență influența lungimii țevii asupra valorii coeficientului individual de transfer de căldură în film. După cum se poate constata, la valori Re_f mici, lungimea țevii practic nu influențează valorile lui $\alpha^*_{f,i}$. Același lucru este valabil și pentru valori mari ale numărului Re_f dar până la lungimi de 0,8 m.

Concluzii

În cadrul lucrării s-a stabilit o metodă pentru determinarea coeficientului individual de transfer de căldură în filme subțiri de lichid, care se deplasează la exteriorul unei țevi în sens descendent. Această metodă conduce la un sistem de ecuații a cărui rezolvare necesită determinarea experimentală a debitelor de agent de încălzire și de film, temperaturile celor două fluide la capetele țevii precum și temperatura peretelui de partea filmului la diferite distanțe de capătul de intrare.

Rezultatele obținute pe o instalație de laborator, în care s-au utilizat filme de apă, pun în evidență caracterul fluctuant al dependențelor $\alpha_{f,i}$ - L_i pentru diferite valori ale numărului Re_f.

Dependențele $\alpha_{f,i}$ - Re_f arată o creștere continuă a coeficientului individual $\alpha_{f,i}$ cu numărul Re_f.

Din diagramele $\alpha^*_{f,i}$-l_i se remarcă faptul că valorile coeficientului individual de transfer de căldură în film sunt influențate de lungimea țevii.

Notații și indici

l - lungimea, m;
L - lungimea țevii , m;
T - temperatura, K;
A - suprafața de transfer de căldură, m^2;
α - coeficient individual de transfer de căldură, $W/m^2 \cdot K$;
Q - flux termic, W;
ρ - densitate, kg/m^3;
C_p - căldură specifică, J/kg.K;
M_v - debit volumic, m^3/s;
K - coeficient global de transfer de căldură , $W.m^2 . K$;
d - diametrul mediu al țevii, m;
a - apă;
f - film, final;
o - la intrare;
p - perete.

Bibliografie

1. HOWARD,D.W. și LIGHTFOOT, E.N., A.I.Ch.E.J.**14**, 1968, p.458
2. PONTER,A.B., DUREPOS,S., HAIGH,C.P., A.I.Ch.E.J., **17**, 1971, p.1242
3. MASSOT, C., IRANI,F. și LIGHTFOOT, E.N., A.I.Ch.E.J. **12**, 1966, p.445
4. BIRD, R.B., STEWARD, V.R. și LIGHTFOOT, L.N., Transport Phenomena, Academic Press, 1972
5. KAPIȚA, P.L., Zh. Experim.Teor.Fiz.**18**, 1948, p.3
6. KAPIȚA, P.L.și KAFIȚA,S.P., Zh.Experim.Teor.Fiz., **19**, 1949, p.105
7. WILKE,W., VDI Forsch., Bd. 28 Ht., 1962, p.490
8. Mc.ADAMS, W.H., Heat Transmition, ed.III, 1954
9. NORMAN, W.S. și Mc.INTYRE, Trans.Inst. Chem.Eng., **38**, 1960, p.301
10. HERBERT,L.S., și STERNS,U.J., Can.J.Chem.Eng.**46**, p.401
11. MUSTAȚĂ, F. Teză de doctorat, I.P. Iași, 1987
12. TUDOSE, R.Z., Buletinul I.P. Iași, sub tipar
13. MUSTAȚĂ F., TUDOSE,R.Z., Buletinul I.P. Iași, sub tipar
14. BRAUER, H., V.D.I.Forsch.Bd.22-4T, 1956, p.457
15. GARVIN, L., și KELLY, E.W., I.E.C., 47, 1955, p.392
16. PONTER, A.B., ALAMIR,A.A., și MANGERS, R.T., Tenside Surfactants Detergents, **17**, 1980, p.306
17. KUNZ,H.R. și YERAZUNIS, S., J.Heat Transf.ASME, **91**, 1969, p.413
18. DUKLER, E.A., Chem.Eng. Prog., **58**, 1960, p.1
19. CAREY, V.P., A.I.Ch.E.J., **31**, 1985, p.1575
20. DAVIES, J.T. și SHAWKI,A.M., Chem.Eng.Sci., **22**, 1974, p.1801
21. TUDOSE,R.Z., NĂFORNIȚĂ,C., Rev.Roum.Chim., **25**, 1980, p.135

Intrat în redacție: 28 I 1992

MARIA DUMITRESCU
GEORGEL ISBĂŞESCU
MARIUS PECULEA

Comportarea în regim dinamic a unui schimbător de căldură în contracurent

CZ: 536. 27

The description of a dynamic process for a heat exchanger with countercurrent flow has been performed by a differential equation system with initial conditions, which was based upon the material and energy balances.
The mathematical model was applied to a heat-exchanger with countercurrent flow, integrated in a Brayton cryogenic cycle.
The dynamic behaviour of the heat-exchanger was pursued by the time variation of the two output temperatures comparative to the input temperatures, one supposed constant, the other one having a time variation, as well as the influence of: flow-rates variations, mass of the heat-exchanger, heat-exchange coefficients and heat losses.

Un proces energetic sau tehnologic, pentru o bună funcţionare, presupune asigurarea lui cu fluxurile de substanţe şi energie şi o serie de activităţi de control şi reglare. Asupra procesului acţionează mai mulţi factori perturbatori, de origine internă, specifici procesului şi de origine externă, cum sunt acţiunea mediului ambiant şi variaţia nedorită a parametrilor fluxurilor de substanţă şi energie.

Procesele criogenice se caracterizează prin marea lor sensibilitate la variaţia factorilor externi, care produc importante pierderi de exergie şi menţin procesul într-o stare nestaţionară de funcţionare. În instalaţiile de lichefiere sau ale criogeneratoarelor cu gaz rece, ponderea cea mai mare o au schimbătoarele de căldură, elemente asupra cărora este îndreptată atenţia prezentei lucrări, în care se studiază comportarea lor într-un regim dinamic, caracteristic perioadei de funcţionare, faţă de regimul staţionar utilizat la proiectare.

Schimbătorul de căldură se consideră integrat într-o instalaţie criogenică cu gaz rece, respectiv un ciclu Brayton, reprezentat în figura 1.

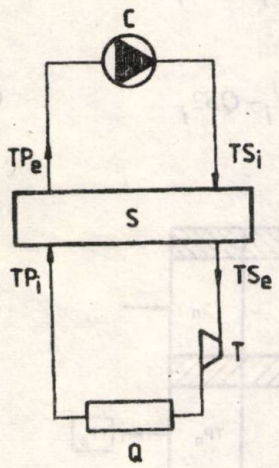


Fig. 1. Schema ciclului criogenic de tip Brayton: *C*-compresor; *S* - schimbător de căldură; *T* - detentor; *Q* - sarcină frigorifică

Gazul comprimat în compresorul *C* este prerăcit în schimbătorul *S*, apoi destins în detentorul *T*, după care preia căldura *Q*, sarcina frigorifică utilă şi se întoarce la compresorul *C*, după recuperarea căldurii în *S*. Comportarea dinamică a schimbătorului de căldură *S* se urmăreşte prin variaţia în timp a temperaturilor de ieşire TP_e şi TS_e, faţă de temperaturile de intrare TP_i şi TS_i, din care TS_i practic este constantă, iar pentru TP_i se poate scrie o funcţie de timp [5], care reprezintă funcţionarea detentorului *T* şi a sarcinii frigorifice *Q* şi care este de forma:

$$TP_i(t) = A \cdot e^{-Bt} + C \qquad (1)$$

pentru care coeficienţii *A*,*B* şi *C* rezultă din datele experimentale.

Pentru studiul comportării schimbătorului de căldură în regim dinamic se iau în considerare atât acumulările de căldură în masa fluidelor, cât şi în masa materialului din care este construit, de asemenea şi acţiunea mediului ambiant. Modelarea matematică se bazează pe bilanţurile de substanţă şi energie, prin sisteme de ecuaţii diferenţiale cu derivate parţiale, care corelează variabilele dependente, cum sunt parametrii funcţionali, de variabilele independente, respectiv spaţiul şi timpul [1].

Dr.mat. MARIA DUMITRESCU, dr.ing. GEORGEL ISBĂŞESCU şi dr.ing. MARIUS PECULEA,
Institutul de Criogenie şi Separări Izotopice, Rm.Vâlcea

Modelarea matematică

Se consideră un schimbător de căldură cu curgerea fluidelor în contracurent, între fluide fiind o suprafață de separație, prin care se transferă fluxul de căldură.

Schimbătoarele de căldură pentru gaze, utilizate în criogenie, sunt de tipul cu canale dreptunghiulare, formate din plăci și aripioare, asamblate într-un bloc și care prezintă două mari avantaje: o suprafață mare de schimb de căldură concentrată într-un volum mic și o cădere foarte mică de presiune.

Pentru descrierea matematică a procesului dinamic, care se desfășoară într-un asemenea schimbător de căldură, se detașează două canale și se apelează la modelul din figura 2, unde cei doi agenți termici, primar (P) și secundar (S) sunt separați de peretele (M), iar spre exterior de pereții ($M1$) și ($M2$); în lungul schimbătorului de căldură se prevăd N secțiuni elementare [2], în jurul cărora se va studia echilibrul termic.

Fluxurile de căldură, în secțiunea i, transmise prin pereți, sunt:

$$QP2_i = \alpha_p \cdot A_p / N \ (TP_i - TM_i) \tag{2}$$

$$QP1_i = \alpha_p \cdot A_p / N (TP_i - TM2_i) \tag{3}$$

$$QS2_i = \alpha_s \cdot A_s / N (TS_i - TM_i) \tag{4}$$

$$QS1_i = \alpha_s \cdot A_s / N \ (TS_i - TM1_i) \tag{5}$$

$$QEXT2_i = \alpha_e \cdot A_e / N (T_a - TM2_i) \tag{6}$$

$$QEXT1_i = \alpha_e \cdot A_e / N (T_a - TM1_i) \tag{7}$$

În relațiile (2) - (7) gradientul de temperatură în pereți a fost considerat nul, deoarece conductivitatea termică a materialelor metalice este mult mai mare decât coeficienții de transmitere a căldurii prin convecție, iar grosimea peretelui este neglijabilă.

Temperaturile fluidelor la intrarea și ieșirea din secțiunea i se consideră ca medie aritmetică a temperaturilor din secțiunile învecinate [2], respectiv pentru agentul primar:

$$\text{intrare} \frac{TP_i + TP_{i-1}}{2} \tag{8}$$

$$\text{ieșire} \frac{TP_{i+1} + TP_i}{2} \tag{9}$$

Aceeași presupunere este valabilă și pentru agentul secundar, adică, față de o dimensiune redusă a secțiunii se poate considera în lungul ei o variație liniară a temperaturii.

Acumularea de căldură în cele două fluide, în secțiunea i și intervalul de timp dt, este:

$$\frac{d}{dt}(C_p \cdot \rho_p \cdot VP_i \cdot TP_i) = C_p \cdot DP \frac{TP_{i-1} - TP_{i+1}}{2} - QP1_i - QP2_i \tag{10}$$

$$\frac{d}{dt}(Cs \cdot \rho_s \cdot VS_i \cdot TS_i) = C_s \cdot DS \frac{TS_{i+1} - TS_{i-1}}{2} - QS1_i - QS2_i \tag{11}$$

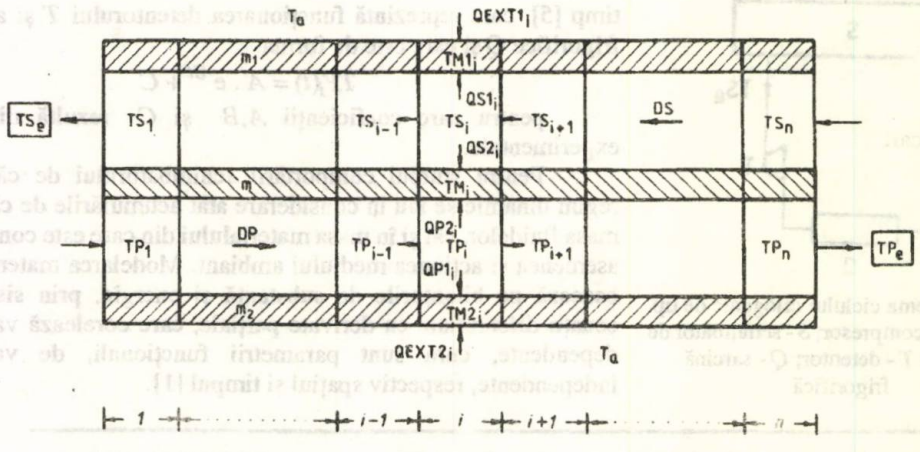


Fig. 2. Model de calcul pentru schimbătorul de căldură cu circulație în contracurent

Acumulările de căldură în materialul pereților și în același interval de timp sunt:

$$\frac{C_m \cdot m}{N}\frac{dTM_i}{dt} = QP2_i + QS2_i \tag{12}$$

$$\frac{C_m \cdot m_1}{N}\frac{dTM1_i}{dt} = QS1_i + QEXT1_i \tag{13}$$

$$\frac{C_m \cdot m_2}{N}\frac{dTM2_i}{dt} = QP1_i + QEXT2_i \tag{14}$$

Pentru rezolvarea sistemului (2) - (14) se fac următoarele completări:
- se urmărește variația în timp a temperaturilor de ieșire din schimbătorul de căldură:

$$TP_e = TP_N \tag{15}$$

$$TS_e = TS_1 \tag{16}$$

- condiția de integrare este:

$$TP_0(t) = f(t), \quad t \geq 0 \tag{17}$$

$$TS_{N+1}(t) = \text{const.}, \quad t \geq 0 \tag{18}$$

unde funcția (17) este de forma (1).
- în relațiile (10) - (14) se separă derivatele în raport cu timpul:

$$\frac{dTP_i}{dt}, \frac{dTS_i}{dt}, \frac{dTM_i}{dt}, \frac{dTM1_i}{dt} \text{ și } \frac{dTM2_i}{dt}$$

iar pentru rezolvarea lor numerică se apelează la metoda Euler [3], relațiile (10) - (14) căpătând forma:

$$TP_i(t+\Delta t) = TP_i(t) + \Delta t\frac{dTP_i(t)}{dt} \tag{19}$$

$$TS_i(t+\Delta t) = TS_i(t) + \Delta t\frac{dTS_i(t)}{dt} \tag{20}$$

$$TM_i(t+\Delta t) = TM_i(t) + \Delta t\frac{dTM_i(t)}{dt} \tag{21}$$

$$TM1_i(t+\Delta t) = TM1_i(t) + \Delta t\frac{dTM1_i(t)}{dt} \tag{22}$$

$$TM2_i(t+\Delta t) = TM2_i(t) + \Delta t\frac{dTM2_i(t)}{dt} \tag{23}$$

la care se adaugă următoarele condiții inițiale :

$$\begin{aligned} TP_i(t_0) &= TP0_i \\ TS_i(t_0) &= TS0_i \\ TM_i(t_0) &= TM0_i \\ TM1_i(t_0) &= TM10_i \\ TM2_i(t_0) &= TM20_i \end{aligned} \tag{24}$$

și condițiile (17) și (18). Starea inițială la momentul $t = t_0$ se consideră cunoscută și în mod normal este definită de temperaturile din toate secțiunile schimbătorului egale cu temperatura mediului ambiant.

Acest model matematic va aproxima cu atât mai bine procesul real cu cât numărul de secțiuni este mai mare, încât să poată fi considerat ca o variabilă continuă; efectul negativ este creșterea volumului calculelor. Numărul de secțiuni va fi ales în funcție de lungimea schimbătorului.

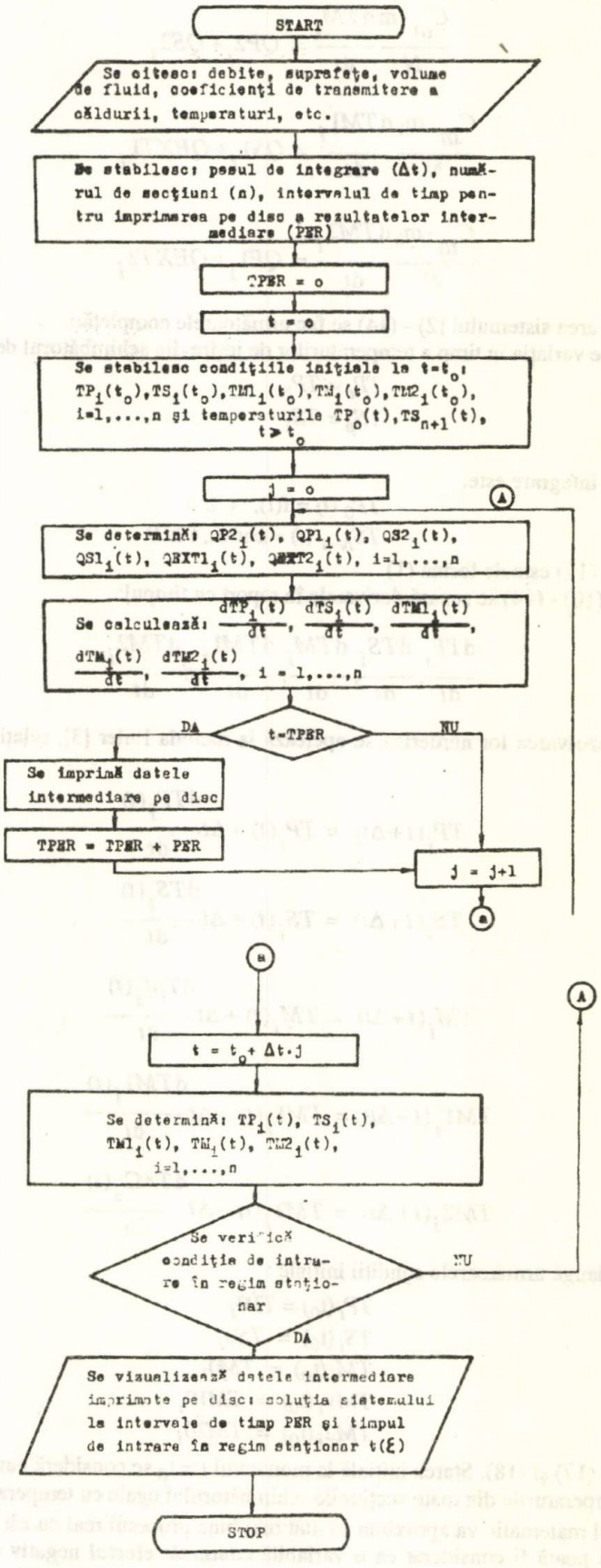


Fig. 3. Schema logică de calcul pentru regimul dinamic al schimbătorului de căldură

Alegerea pasului de integrare, respectiv pasul de timp Δt, determină precizia, durata de execuţie şi stabilitatea calculelor [6]. Mărimea sa depinde de coeficienţii ecuaţiilor diferenţiale din sistem, coeficienţi determinaţi în funcţie de geometria schimbătorului de căldură.

În figura 3 se prezintă schema logică de calcul a programului. Paşii de integrare trebuie să satisfacă condiţia:

$$|T(t+\Delta t) - T(t)| < \varepsilon \quad \text{cu} \quad \varepsilon \in (0, 1) \tag{25}$$

ε este ales arbitrar, în funcţie de aproximaţia dorită. Atingerea stării de staţionare, a echilibrului termic, este o problemă de limită. În practică, pentru atingerea stării staţionare se determină un timp finit t (∈) [4], care să satisfacă condiţia (25).

Comportarea în regim dinamic

Se consideră un schimbător de căldură în contracurent, specific instalaţiilor criogenice, agent fiind heliul. Parametrii geometrici şi de operare pot fi urmăriţi după schema din figura 4 cu următoarele completări:masa schimbătorului $m = m_1 = m_2 = 1{,}46$ kg, material - aluminiu; lungimea schimbătorului (1,8 m) a fost împărţită în $N = 20$ secţiuni; suprafaţa de schimb de căldură $A_p = A_s = A_e = 0{,}54$ m^2; volumul liber ocupat de fiecare fluid în parte 2,7 x 10^{-3} m^3. Densităţile şi căldurile specifice au fost considerate constante şi cu valoare medie între cele două limite de temperatură. Coeficientul de transmitere a căldurii, pentru suprafeţele ambilor curenţi $a_1 = a_2 = a = 70$ W/m^{2}K. Schimbul de căldură cu mediul înconjurător s-a considerat nul. Comportarea schimbătorului a fost urmărită prin variaţia în timp a celor două temperaturi de ieşire TP_e şi TS_e, faţă de temperaturile de intrare luate în conformitate cu relaţiile (17) şi (18), respectiv:

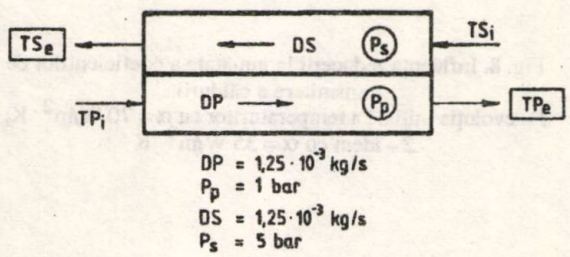


Fig. 4. Parametrii de operare a schimbătorului de căldură, cu circulaţie în contracurent

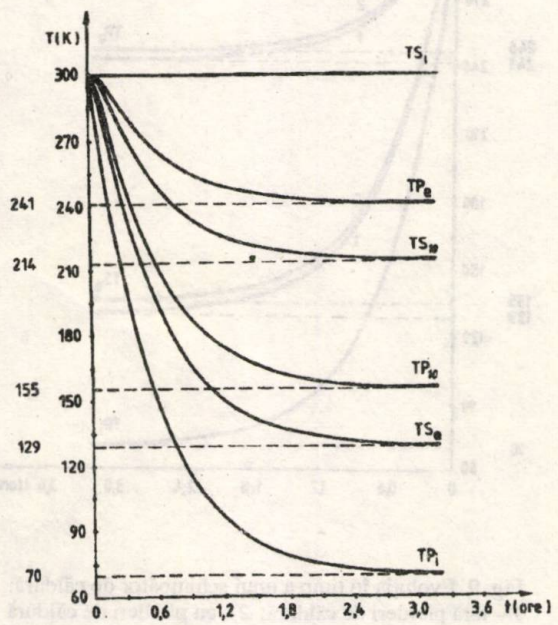


Fig. 5. Evoluţia temperaturilor în timp, la cele două capete ale schimbătorului de căldură şi la mijlocul lui

$$TP_0(t) = 230\, e^{-0{,}0005.t} + 70 \tag{26}$$

$$TS_{N+1}(t) = 300 = \text{const.} \tag{27}$$

Succesiunea temperaturilor în secţiunea i este:

$$T_a > TM1_i > TS_i > TM_i > TP_i < TM2_i < T_a \tag{28}$$

şi va determina sensurile de curgere a fluxurilor termice. La timpul $t = t_0$, iniţial, temperatura întregului ansamblu a fost considerată egală cu 300 K.

În diagrama din figura 5 sunt trasate variaţiile în timp ale celor patru temperaturi de la capetele schimbătorului şi temperatura fluidelor din mijloc TP_{10} şi TS_{10}. Atingerea stării staţionare se obţine în circa 3 h, valorile temperaturilor fiind marcate pe ordonată.

Pentru analiza comportării schimbătorului de căldură în regim dinamic, se ia ca referinţă diagrama din figura 5. În continuare se urmăreşte influenţa variaţiei debitelor, a masei pereţilor schimbătorului şi a coeficienţilor de schimb de căldură.

În figura 6, faţă de starea iniţială (curbele 1), debitele au fost micşorate de patru ori (curbele 2). Se observă o accentuată influenţă atât asupra evoluţiei în timp a temperaturilor, cât şi asupra stării staţionare.

În figura 7 poate fi urmărită influenţa masei pereţilor care, practic, mărită de patru ori, nu modifică decât evoluţia în timp a temperaturilor, nu şi starea regimului.

O mare influenţă asupra parametrilor de operare o au coeficienţii de transmitere a căldurii, atât asupra evoluţiei temperaturilor, cât şi asupra stării regimului staţionar, după cum se poate urmări în diagrama din figura 8, unde, faţă de situaţia iniţială, coeficienţii de transmitere a căldurii au fost reduşi la jumătate.

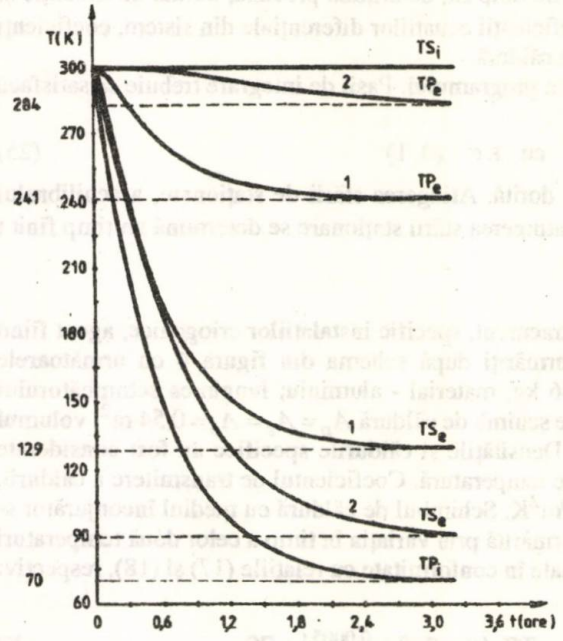


Fig. 6. Influența debitelor de fluid asupra evoluției în timp a temperaturilor și a stării staționare:
1 – evoluția inițială (fig. 5); *2* – evoluția în condiția micșorării de 4 ori a debitelor

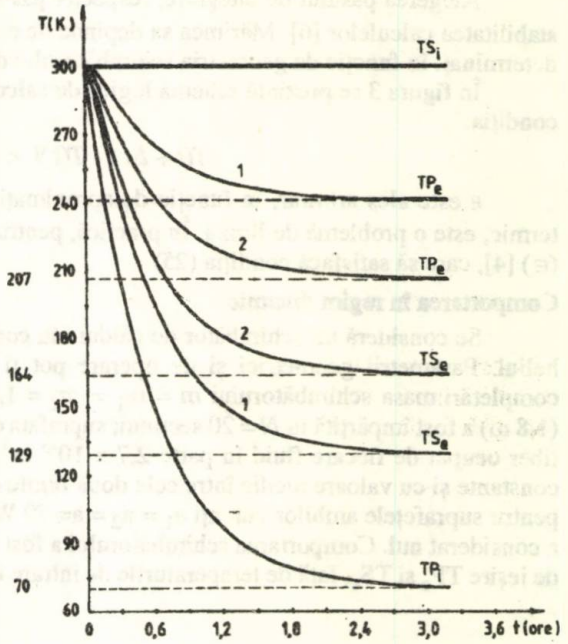


Fig. 8. Influența reducerii la jumătate a coeficienților de transmitere a căldurii:
1 – evoluția inițială a temperaturilor cu $\alpha = 70\ W/m^2 \cdot K$;
2 – idem cu $\alpha = 35\ W/m^2 \cdot K$

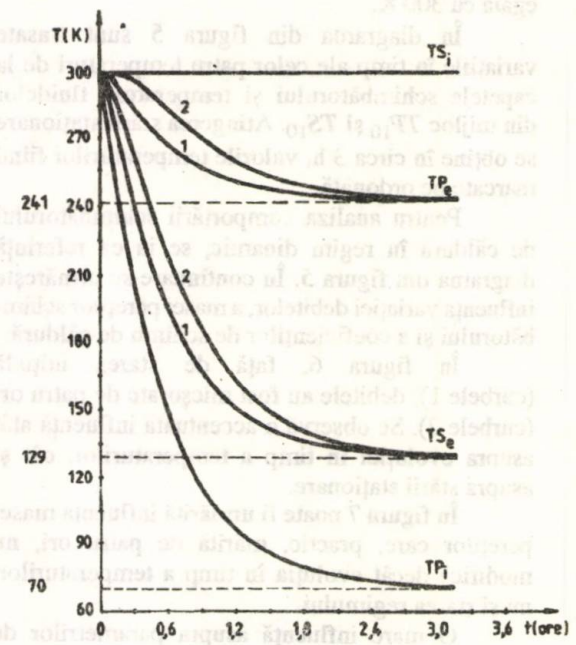


Fig. 7. Influența masei metalice a schimbătorului de căldură: *1* – evoluția inițială a temperaturilor (fig. 5); *2* – evoluția în condiția măririi de 4 ori a masei metalice

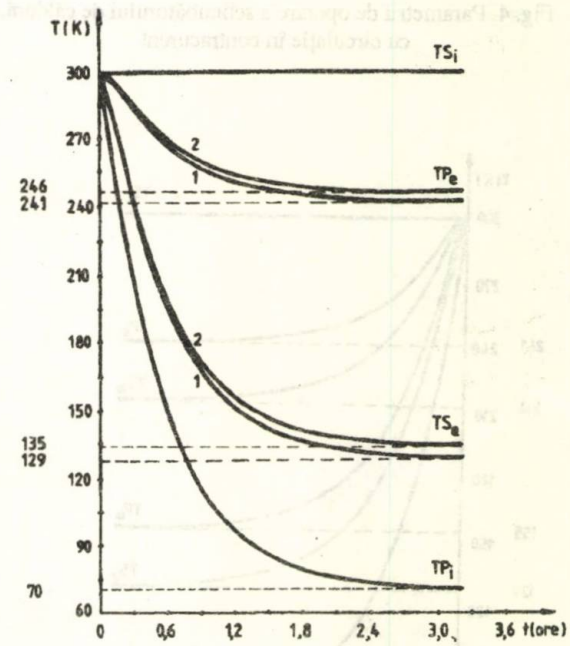


Fig. 9. Evoluția în timp a unui schimbător de căldură:
1 – fără pierderi de căldură; *2* – cu pierderi de căldură

Față de evoluția temperaturilor prezentate în figurile 5 - 8, când pierderile de căldură au fost considerate nule, în figura 9 se arată influența acestor pierderi față de situația de referință. Pentru calculul pierderilor de căldură, în special prin radiație, s-a acceptat un coeficient α_e = 0,5 W/m^{2}K. Se observă influența redusă pe care trebuie să o aibă pierderile de căldură pentru o bună izolare termică.

*
* *

Descrierea procesului dinamic al unui schimbător de căldură cu fluxuri în contracurent s-a realizat prin sistemul de ecuații (10)...(14), transformat pentru rezolvarea numerică în sistemul (19) .... (23), completat cu ecuațiile fluxurilor de căldură (2) .... (7) și cu condițiile inițiale (24). Aplicate la un schimbător de căldură integrat într-un ciclu criogenic Brayton, acesta a prezentat comportarea descrisă de diagramele din figurile 5 .... 9.

Pentru cazul:

$$QP2_i = - QS2_i$$
$$QP1_i = QS1_i = 0 \qquad (29)$$
$$QEXT1_i = QEXT2_i = 0$$

ecuațiile (12), (13) și (14) devin identic nule și ecuațiile (10) și (11) se transformă în ecuația (30), care reprezintă cazul staționar:

$$-C_p . DP . (TP_{i-1} - TP_{i+1}) = C_s . DS . (TS_{i+1} - TS_{i-1}) \qquad (30)$$

Bibliografie

1. CUCUTACHE, A. și CUCUTACHE, C., Rev.Chim., (București), **39**, nr. 11, 1989, p. 882
2. FRANKS, R.G.E., Modelling and simulation in chemical engineering, Wiley Interscience, 1972
3. MARINOIU, V., STRăTULă, C. și PETCU, A., Metode numerice aplicate în ingineria chimică, Ed.Tehnică, București, 1986
4. PECULEA, M., Apa grea - procese industriale de separare, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1984
5. MOȘTEANU, A. și PECULEA, M., Studii și cercetări de fizică, **42**, nr. 6, 1990, p. 537
6. DUMITRESCU, M., Contribuții la integrarea numerică a unor ecuații cu derivate parțiale din domeniul separărilor izotopice, Teză de doctorat, Cluj-Napoca, 1990

Intrat în redacție : 13.03.1992

ELENA HOPÎRTEAN
LIVIU OLENIC
LILIANA OLENIC

Determinarea cuprului din soluțiile de cuprare chimică

C.Z.: 545. 38

Two methods for copper determinations in the chemical copper - coating baths are presented; the complexometric one with chemical indication and the complexiметric one with instrumental indication. The first method is based on the excessant total - EDTA determinations, the difference representing the copper concentration in the bath.

The second method consists of the excess and total EDTA determination by potentiometric titration, in the EMIS - Pb presence, with a Cu^{2+} solution. The results obtained show that in both methods the errors are below 1%, thus fully meeting the practical requirements. The method proposed has an important utilization in the regeneration of the chemical copper-coating baths, with copper sulphate and EDTA, considering the decrease in their concentrations during the metal - coating process.

Soluțiile de cuprare chimică utilizate pentru depunerea cuprului pe diverse suporturi nemetalice conțin următorii componenți: o sare de cupru solubilă (de obicei $CuSO_4$), un reducător (formaldehida), un agent complexant: tartrat de sodiu și potasiu sau EDTA [1-4]. Reducerea are loc în mediu alcalin în prezență de stabilizatori. Determinarea cuprului din soluțiile de cuprare, conținând ca agent complexant tartratul de sodiu și potasiu [5], este relativ simplă, constând în titrarea probelor cu EDTA, cu indicare chimică sau instrumentală, deoarece complexul cuprului cu EDTA este mai stabil decât complexul cu tartrat.

În această lucrare se propune analiza unor metode de determinare a cuprului din băile de cuprare chimică conținând ca agent complexant EDTA.

S-au elaborat două metode: metoda complexometrică cu indicare chimică și metoda complexometrică cu indicare instrumentală. Prima metodă se bazează pe determinarea EDTA în exces și a EDTA total (EDTA exces + EDTA legat de cupru). Prin diferență se determină concentrația cuprului în soluție.

EDTA în exces se determină prin titrare cu soluția sării unui metal, care formează cu EDTA un complex mai puțin stabil decât complexul Cu-EDTA.

EDTA total se determină prin titrare cu soluția sării unui metal, care formează cu EDTA un complex mai stabil decât complexul Cu-EDTA.

Metoda a doua constă în determinarea EDTA în exces și EDTA total prin titrare potențiometrică. EDTA în exces se determină prin titrare cu o soluție de Cu^{2+} în prezența EMIS-Pb.

EDTA total se determină tot prin titrare cu Cu^{2+} în prezența EMIS-Pb, după ce în prealabil tot cuprul din probă s-a depus sub formă de cupru metalic prin reducere la cald, cu formaldehidă în mediu bazic.

Partea experimentală

Soluții utilizate: s-au utilizat utilizat următoarele soluții titrate: EDTA 10^{-1}M, acetat de calciu 10^{-2}M, azotat de bismut 10^{-2} M, sulfat de cupru 10^{-1} și $2 \cdot 10^{-2}$M.

Dr. chim. ELENA HOPÎRTEAN, chim. LIVIU OLENIC și chim. LILIANA OLENIC,
Institutul de Chimie Cluj - Napoca.

S-au mai utilizat soluțiile auxiliare: acid azotic 2N, NaOH 2 N, formaldehidă 30% și indicatorii murexid și xilenoloranj. Toți reactivii utilizați au fost de puritate p.a.

Aparatura folosită: pH-metrul digital tip pH 100 IAMC Otopeni, electrod de referință de calomel saturat cu dublă joncțiune tip RAD și electrod indicator de tip EMIS-Pb [6]. Soluția de cuprare are *p*H = 12,5 și compoziția optimă: 3-25 g/l, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 25-35 g/l EDTA, 30-40 g/l NaOH, 10 - 25 ml/l formaldehidă.

Mod de lucru și rezultate

Metoda de indicare chimică a fost aplicată pe următoarele soluții de cuprare:

Soluția A: 40 ml EDTA 10^{-1}M, 10 ml Cu^{2+} 10^{-1}M, 30 ml NaOH 2 M și 2 ml formaldehidă, completat la 100 ml cu apă distilată;

Soluția B: 45 ml EDTA 10^{-1}M, 15 ml Cu^{2+} 10^{-1}M, 30 ml NaOH 2 M și 2 ml formaldehidă, completat cu apă distilată la 100 ml;

Soluția C: 35 ml EDTA 10^{-1}M, 10 ml Cu^{2+} 10^{-1}M, 30 ml NaOH 2 M și 2 ml formaldehidă, completat la 100 ml cu apă distilată.

S-a lucrat pe probe de 5 ml și s-au efectuat câte 5 determinări pentru fiecare soluție.

În faza I-a se determină EDTA în exces prin titrare cu soluția de acetat de calciu 10^{-2}M, la *p*H 12,5, în prezență de murexid, până la virajul indicatorului de la violet la roz.

În faza aII-a, pe alte probe, se determină EDTA total prin titrare. EDTA total se determină prin titrare cu o soluție de azotat de bismut în mediu acid (*p*H = 1 - 3, acidulare HNO_3) în prezență de xilenoloranj până la trecerea culorii de la galben la roșu.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

REZULTATELE TITRĂRILOR SOLUȚIILOR DE CUPRARE CHIMICĂ PRIN METODA COMPLEXOMETRICĂ CU INDICARE CHIMICĂ

Proba	*Δ,ml	g Cu/l		Eroare,%
		Practic	Teoretic	
A	4,98	$6,329.10^{-1}$	$6,355.10^{-1}$	0,41
B	7,44	$9,456.10^{-1}$	$9,532.10^{-1}$	0,79
C	5,02	$6,375.10^{-1}$	$6,355.10^{-1}$	0,31

Tabelul 2

REZULTATELE TITRĂRILOR SOLUȚIILOR DE CUPRARE CHIMICĂ PRIN METODA COMPLEXOMETRICĂ CU INDICARE INSTRUMENTALĂ

Proba	*$\overline{\Delta}$,ml	g Cu/l		Eroare,%
		Practic	Teoretic	
A	7,05	$9,498.10^{-1}$	$9,532.10^{-1}$	0,35
B	4,68	$6,305.10^{-1}$	$6,355.10^{-1}$	0,78
C	7,02	$9,457.10^{-1}$	$9,532.10^{-1}$	0,78

* $\overline{\Delta}$ - reprezintă media aritmetică a diferențelor obținute între volumele de soluție titrată de $CuSO_4$ $2 \cdot 10^{-2}$ m folosită pentru titrarea EDTA total și respectiv EDTA exces, pentru cinci determinări paralele.

Tabelul 3

REZULTATE COMPARATIVE LA DETERMINAREA CUPRULUI ÎN DIFERITE STADII DE EPUIZARE DIN BAIA DE CUPRARE

Nr. ctr.	Volum probă, ml	g Cu/l	
		Metoda volumetrică	Metoda potențiometrică
1.	10	1,823	1,825
2.	10	1,653	1,656
3.	10	1,524	1,525
4.	10	1,481	1,483
5.	10	1,402	1,402
6.	10	1,356	1,358
7.	10	1,289	1,289

Metoda cu indicare potențiometrică a fost aplicată pe următoarele tipuri de soluții:

Soluția A: 35 ml EDTA 10^{-1}M, 15 ml Cu^{2+} 10^{-1}M, 30 ml NaOH 2M și 2 ml formaldehidă, completat la 100 ml cu apă distilată;

Soluția B: 30 ml EDTA 10^{-1}M, 15 ml Cu^{2+} 10^{-1}M, 30 ml NaOH 2M și 2 ml formaldehidă, completat la 100 ml cu apă distilată;

Soluția C: 30 ml EDTA 10^{-1}M, 10 ml Cu^{2+} 10^{-1}M, 30 ml NaOH 2M și 2 ml formaldehidă, completat la 100 ml cu apă distilată.

S-a lucrat pe probe de 10 ml și s-au efectuat câte 5 determinări pentru fiecare soluție.

În faza I-a se determină EDTA în execes prin titrare cu soluție titrată de $CuSO_4$ $2 \cdot 10^{-2}$ M în prezența EMIS - Pb; la *p*H = 4,5 (acidulare cu HNO_3).

În faza aII-a pe alte probe, se determină EDTA total în aceleași condiții după ce în prealabil la *p*H = 12,5 se încălzește soluția pentru depunerea rapidă a cuprului metalic.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.

Salturile de potențial la echivalență sunt nete și realizează minim 100 mV.

Din tabelele 1 și 2 rezultă că atât metoda cu indicare chimică, cât și în cea cu indicare instrumentală erorile sunt sub 1%, ceea ce satisface întrutotul cerințele practice.

Cele două variante ale metodei au fost aplicate apoi pe probe de soluții de cuprare prelevate din instalația de producție fibre metalizate.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 3.

Metoda propusă are o importantă aplicabilitate în regenerarea în decursul utilizării băilor de cuprare chimică cu sulfat de cupru și EDTA, având în vedere că în decursul procesului de metalizare concentrația scade. Readucerea concentrației Cu^{2+} și EDTA pe baza analizelor prezentate permite prelungirea duratei de utilizare a băilor de cuprare chimică cu consecințe deosebite asupra reducerii consumurilor și deci a costurilor de producție.

Bibliografie

1. HENDRIK, J., MOLENAR, A. și GEERTSEMA, E.B., Brevet R.F. Germania, nr. 2049061, 1971
2. ZEBLISKY, R. I., SCHNEBLE, F. U. și Mc. CORMACK, J. F., Brevet Franța, nr. 1522048, 1968
3. *** Tokyo Shibaura Electric Co. LTD., Brevet Japonia, nr. 8158961, 1981
4. VASKELIS, A., JACAUS, K. I. și STULGIENE, S., Brevet URSS, nr. 664377, 1980
5. VLASOV, Y. G., MIHAILOVA, S. S., KOLODRIKOV, V. V. și ERMOLENKO, Yu. E., J. Anal. Him., **37**, p. 2155
6. HOPÎRTEAN, E. și HORN, M., Rev. Chim. (București) **41**, nr. 3, 1990, p. 252

Intrat în redacție: 30 X 1992

ALFA XENIA LUPEA
DIDINA OPRESCU

Determinarea volumetrică şi potenţiometrică a hidrazinelor cu *p*-carboxibenzensulfondicloramida

C.Z.: 545. 2/.37

A new reagent for the oxidation-reduction titration of hydrazine and of some in nucleus substitution derivate, was proposed. The optimal work conditions were stabilized, i.e. a 2M solution of hydrochloric acid, a 0.1M solution of potassium bromide, in order to eliminate the errors of potentiometric titrations, or of those in presence of indicator.

The Hahn-Frommer method was used in order to calculate the equivalence volumes.

The experimentally determined results were statistically interpreted.

Conţinutul mare de clor activ al *p*-carboxibenzensulfondicloramidei (halazona) comparativ cu alţi derivaţi de aceeaşi clasă, solubilitatea mare şi stabilitatea soluţiilor obţinute [1], precum şi sinteza simplă [2], au sugerat folosirea sa ca agent oxidant în titrări redox cu determinarea punctului de echivalenţă prin metoda potenţiometrică sau cu indicatori.

Pentru industria de sinteză organică fină dozarea hidrazinei şi fenilhidrazinei intermediari în sinteza unor medicamente antipiretice-analgezice, a unor medicamente chimioterapeutice, a unor coloranţi este esenţială pentru asigurarea calităţii produsului final.

Determinarea acestor substanţe prin metoda iodometrică este efectuată de interferenţa cu alte substanţe, iar în cazul hidrazinelor aromatice apar erori.

Partea experimentală

Experimental s-a dozat sulfatul de hidrazină şi clorhidratul de fenilhidrazină. Pentru compararea rezultatelor s-au efectuat titrări cu un agent oxidant din aceeaşi clasă şi anume *p*-metilbenzensulfoncloramidă (Cloramină T). Înaintea fiecărui set de determinări s-a verificat conţinutul de clor activ din soluţia oxidantului prin adaos de iodură şi titrare cu tiosulfat de sodiu.

Titrarea reducătorilor s-a efectuat în mediu acid sau tamponat la diferite valori de *p*H şi în prezenţa unor adaosuri de tipul halogenurilor, pentru stabilirea condiţiilor optime de reacţie. După stabilirea condiţiilor de lucru s-au făcut seturi de probe în care s-a variat concentraţia reducătorului. Punctul de echivalenţă a fost determinat cu ajutorul indicatorilor sau prin titrare potenţiometrică folosind metoda Hahn-Frommer[3]. În toate cazurile s-a făcut interpretarea statistică a rezultatelor determinărilor experimentale [4].

Reactivi şi aparatură

Reactivi : - soluţie de agent oxidant, *p*-carboxibenzensulfondicloramidă de concentraţie $5 \cdot 10^{-3}$M;

- soluţii de agent reducător: sulfat de hidrazină $2{,}55 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-3}$M, clorhidrat de fenilhidrazină $2{,}8 \cdot 10^{-3}$M;

- soluţii de KBr 1M; KI 1 M; I-Cl soluţie 0,1M în acid clorhidric 5M (se dizolvă 7,12g KIO_3 în apă caldă se adaugă 11,6g KI iar după răcire 500 ml acid clorhidric 10 M după care se completează la 1000 ml cu apă distilată) [1];

- soluţii tampon de : NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 cu *p*H=7,2 (T_1)

Conf.dr.ing. ALFA XENIA LUPEA şi dr.ing. DIDINA OPRESCU,
Universitatea Tehnică Timişoara. Facultatea Chimică Industrială

$NaHCO_3$ cu *p*H = 8,3 (T_2) ;

- soluție de rosanilină de concentrație 0,1% în acid clorhidric 0,02 M;
- amidon pentru titrările cu adaos de iodură;
- tetraclorură de carbon pentru titrările în prezență de I-Cl.

Aparatură : - *p*H-metru Radiometer 26,electrod de platină, electrod saturat de calomel, agitator magnetic, pahar Berzelius de 100ml, microbiuretă.

Modul de lucru

Se cântărește la balanța analitică cantitatea de reducător corespunzătoare concentrației menționate, care se dizolvă în apă distilată și se trece cantitativ într-un balon cotat de 1 l. Soluția de agent oxidant se prepară de asemenea în balon cotat de 1 l dizolvând cantitatea corespunzătoare de *p*-carboxibenzensulfondicloramidă în 10 cm^3 alcool etilic, după care se aduce la semn cu apă distilată. Din soluția de agent reducător se măsoară volume de lucru cuprinse între 5-15 cm^3. La acestea , se adaugă volume exacte măsurate de soluție de halogenură și de acid clorhidric, astfel calculate încât să se realizeze la echivalență concentrațiile de lucru 0,1M și respectiv 2M, raportate la volumul final al probei analizate. La nevoie, se completează cu apă distilată. Proba se titrează cu soluție de agent oxidant, în apropierea echivalenței așteptându-se 15-20s după fiecare picătură de soluție de agent oxidant adăugată. Punctul de echivalență se determină prin virajul indicatorului prin metoda potențiometrică.

Rezultate și discuții

Determinarea hidrazinei și a derivaților săi cu oxidantul *p*-carboxibenzensulfondicloramidă se bazează pe reacțiile:

$$p\text{-}HOOC\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2NCl_2 + 2H_2O \rightleftharpoons p\text{-}HOOC\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2NH_2 + 2\,O + 2HCl$$

$$2X\text{-}NH\text{-}NH_2 + 2\,O \rightleftharpoons 2X\text{-}H + 2N_2 + 2H_2O$$

$X = H, C_6H_5$

S-au efectuat titrări redox în mediu de acid clorhidric 0,5-3M sau în mediu tamponat în prezență de bromură, iodură sau iodoclorură pentru ambii reducători. Rezultatele obținute la titrarea sulfatului de hidrazină sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

TITRAREA REDOX A SULFATULUI DE HIDRAZINĂ CU HALAZONĂ ȘI CLORAMINĂ T,

$c_{sulfat\ de\ hidrazină} = 3{,}00491 \cdot 10^{-3}$M

$V_{soluție\ sulfat\ de\ hidrazină} = 10{,}00\ cm^3$

Nr. det.	Condiții						Volume de echivalență Halazonă Cloramină T					
	HCl, M	KBr, M	KI, $M.10^{-3}$	T_1, ml	T_2, ml	I-Cl, ml	Teor.	Titr. pot.	Titr. indic.	Teor.	Titr. pot.	Titr. indic.
1.	0,5	0,1	-	-	-	-		5,2	5,2		-	6,5
2.	1,0	0,1	-	-	-	-		5,5	5,4		-	6,8
3.	2,0	0,1	-	-	-	-		5,5	5,5		7,1	6,3
4.	-	-	5,0	15	-	-	5,5	3,8	4,0	7,9	-	6,5
5.	-	-	2,5	15	-	-		4,2	4,3		6,2	6,3
6.	-	-	5,0	15	-	-		4,3	4,3		-	6,5
7.	-	-	2,5	-	20	-		6,3	5,5		5,0	6,0
8.	3,0	-	-	-	-	2		5,5	5,5		6,0	7,0

T_1 = soluție tampon cu *p*H = 7,2;

T_2 = soluție tampon cu *p*H = 8,3;

Tabelul 2

REZULTATE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA DETERMINAREA SULFATULUI DE HIDRAZINĂ /SH/

Nr. det.	Conc. sol. de SH preparată	Vol. sol. SH luat, cm^3	Conc. în SH a probei analiz. $mol/1.10^{-4}$ *)	Conc. sol. de SH determinată, g/l	Eroare față de $\bar{c}_{sol}$ **)
1.	0,3331 g/l respectiv $2,559.10^{-3}$ mol/l	7,00	3,584	0,311	-0,015
2.		10,00	5,120	0,319	-0,007
3.		11,00	5,632	0,328	+0,002
4.		12,00	6,144	0,333	+0,007
5.		13,00	6,656	0,332	+0,006
6.		15,00	7,680	0,330	+0,004
n=6; $S^2=7,58.10^{-5}$; $S=8,71.10^{-3}$; $S_{\bar{c}}=3,56.10^{-3}$; P=95%; $t_{/P/}=2,57$; c=0,326±0,009; $t_{calc.}=1,19$; 1,19 < 2,57 $t_{/P/} . S_{\bar{c}} > \| A-\bar{c} \|$; 0,009 > 0,007					

*) Vol.final al probei analizate = 50,00 cm^3

**) $\bar{c}_{sol}$ = 0,326 g/l

Masa molară SH : M = 130,12 g

Tabelul 3

REZULTATE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA DETERMINAREA CLORHIDRATULUI DE FENILHIDRAZINĂ /CFH/

Nr. det.	Conc. sol. de CFH preparată	Vol. sol. CFH luat, cm^3	Conc. în CFH a probei analiz. $mol/1.10^{-4}$ *)	Conc. sol. de CFH determinată, g/l	Eroare față de $\bar{c}_{sol}$ **)
1.	0,40615 g/l respectiv $2,808.10^{-3}$ mol/l	5,00	2,808	0,416	+0,010
2.		7,00	3,932	0,404	-0,002
3.		10,00	5,617	0,406	0,000
4.		11,00	6,179	0,409	+0,003
5.		13,00	7,302	0,400	-0,006
6.		15,00	8,426	0,400	-0,006
n=6; $S^2=6,10.10^{-6}$; $S=2,47.10^{-3}$; $S_{\bar{c}}=1,01.10^{-3}$; P=95%; $t_{/P/}=2,57$; c=0,406±0,003; $t_{calc.}=0,149$; 0,149 < 2,57 $t_{/P/} . S_{\bar{c}} > \| A-\bar{c} \|$; 0,003 > 0,0015					

*) Vol.final al probei analizate = 50,00 cm^3

**) $\bar{c}_{sol}$ = 0,406 g/l

Masa molară CFH : M = 144,61g

Se constată că, fără adaosuri de halogenuri, reacția are loc cu viteză prea mică pentru a putea fi folosită în determinările practice. Saltul de potențial la titrarea cu halazonă este mult mai mare decât la titrarea cu cloramină T. Reacțiile în prezență de iodură au loc încet, erorile fiind mari în cazul ambilor reactivi oxidanți.

Mult mai bune sunt rezultatele obținute în prezență de bromură și iodoclorură, care asigură un salt mare potențial.

La titrarea în prezența indicatorilor cele mai bune rezultate s-au obținut folosind rosanilină în mediu de acid clorhidric 2M. În acest caz volumul de echivalență dat prin virajul indicatorului coincide cu cel potențiometric.

Pentru fenilhidrazină, condițiile optime de titrare sunt aceleași ca și pentru sulfatul de hidrazină și anume : titrarea în mediu de acid clorhidric 2M în prezență de bromură de potasiu 1M. Aceste condiții au fost verificate prin titrare potențiometrică, pentru mai multe volume de lucru și sunt prezentate în tabelele 2 și 3.

Determinarea sulfatului de hidrazină și a clorhidratului de fenilhidrazină prin titrare volumetrică sau potențiometrică cu *p*-carboxibenzensulfondicloramidă dă rezultate bune la concentrații mici ale acestora, aproximativ 10^{-4} mol/l. În ambele cazuri metoda elaborată este exactă, precisă și cu probabilitate de 95%, nu este afectată de eroare sistematică.

Bibliografie

1 BISHOP, E. și JENNINGS,V.J., Talanta, **8**, 1961, p.22; **9**, 1962, p.602
2 LUPEA,A.A., PUGNA,I. și BORLOVAN,I., Brevet R.S.R., nr.95530 (C 07 C 143.78), 1988
3 LITEANU,C., Rev.Chim.(București), **9**, 1958,
4. CEAUȘESCU,D., Utilizarea statisticii matematicii în chimia analitică, Ed.Tehnică, București, 1982

Intrat în redacție : 14 XI 1991

Brevete

COMPOZIȚIE DE CAUCIUC PENTRU GARNITURI REZISTENTE LA COMBUSTIBIL GREU, PENTRU NAVE ȘI LA TEMPERATURA DE 105°C

Brevet RO nr. 104 708
Int. Cl. C 08 D 33/20

Prezenta invenție descrie realizarea unei compoziții destinată fabricării garniturilor de etanșare a pompelor cu șurub și a separatoarelor pentru combustibil și ulei.

Compoziția este constituită, conform invenției, din 100 părți cauciuc nitrilic, cu conținut de 36 % acrilonitril și viscozitate Mooney, la 121°C, de 65±5°ML; 4-5 părți oxid de zinc; 0,5-1,5 părți stearină; 0,8-1,8 părți fenil-beta-naftilamina; 0,15-0,60 părți anhidridă ftalică; 4,5-5,5 părți colofoniu; 7,5-15,5 părți dibutilftalat; 4,5-5,5 părți dimetiltereftalat reziduu; 1,5-2,5 părți sulf; 1,5-2,5 părți ciclohexilbenztiazil-sulfenamidă, părțile fiind exprimate în greutate și raportate la 100 g elastomer.

Compoziția de cauciuc, realizată conform invenției, prezintă următoarele avantaje:
– rezistență față de combustibil greu, pentru nave;
– rezistență la temperaturi de 105°C.

BIOTEHNOLOGIE

Fosile biochimice VIII

Desfăşurarea metabolismului diferiţilor compuşi este şi el, dacă va fi privit în timp, o manifestare de evoluţie a sistemelor vii în care se desfăşoară.

Însăşi generalizarea unor mecanisme biochimice la nivelul biosferei, cum ar fi cazul celor genetice, materializate prin apariţia şi formarea codului genetic, se produce printr-un fenomen evolutiv de o mare generalitate. Această generalitate reprezintă un element extrem de valoros din punctul de vedere al descifrării principiilor fundamentale ale evoluţiei. Asemenea principii definesc limitele între care se formează conceptul de structură a biosistemelor. Acest concept propriu al biosistemelor asupra structurii proprii, precum şi asupra relaţiilor (pe care noi le numim naturale) cu ambianţa sunt, de fapt, fundamentale atât sub raportul acţiunilor practice ale omenirii, cât şi pentru o înţelegere superioară, filozofică a unor chestiuni mai fine din unele domenii ale ştiinţei. În acest sens, chimia, prin componenta ei specifică, biochimia, are avantajul enorm de a putea fi "judecată" de mentalitatea biosistemelor, materializată chiar prin ceea ce noi numim metabolism. Studierea unor aspecte ale metabolismului diferiţilor compuşi este, prin urmare, de natură a surprinde nu numai direcţia de evoluţie a unor procese biochimice, dar, prin reflex, şi unele puncte de plecare pe care, prin urmare, le percepem ca arhetipuri sau fosile biochimice. Ca întotdeauna când sunt discutate asemenea situaţii, este deosebit de important să se ţină cont nu numai de consideraţiile strict biochimice, foarte atractive pentru precizia cu care pot fi prelucrate, dar, într-o măsură cel puţin egală, este necesară considerarea atentă a poziţiei evolutive a taxonului în care au loc respectivele procese. În acest fel, poziţia de început sau sfârşit a unui compus poate fi mult mai uşor stabilită. Există numeroase împrejurări în care un anumit tip de structură chimică a urmat o cale de evoluţie sau alta, în funcţie de taxonul care a acţionat asupra sa. Aparte însă de specificitatea evoluţiei unui anumit tip de sinteză în raport cu taxonul discutat, rămâne deosebit de importantă chestiunea existenţei structurilor generale pe care le întâlnim la niveluri de evoluţie foarte diferite în lumea vie. Ne referim, desigur, nu la acele structuri generale care sunt definite ca elementare pentru realizarea biosistemelor (α-aminoacizi, baze nucleice etc.). Este vorba, de multe ori, de compuşi cu structuri care se îndepărtează suficient de mult de asemenea structuri standardizate. Chiar dacă uneori se pot stabili relaţii genetice între asemenea structuri standardizate, de exemplu aminoacizi, şi derivaţii despre care vorbim, este evidentă, în aceste situaţii, existenţa unui serios efort sintetic dirijat şi sever controlat. Cu alte cuvinte, recunoaştem o direcţie sintetică bine definită, cu o finalitate clară şi care exclude în mod categoric ideea unei conduite aleatorii. Aceste sinteze "cu bună ştiinţă" ale unor anumite structuri, care uneori nouă ne par ciudate, traduc în mod indiscutabil concepţii structurale pe care, pentru moment, noi nu le putem înţelege, dar care sunt în realitate deosebit de interesante. Existenţa unui număr destul de mare de asemenea situaţii este, din acest punct de vedere, un mare avantaj pentru procesul de cunoaştere. Poate numai şi pentru întrebările foarte neaşteptate pe care ni le aruncă în faţă.

O asemenea situaţie vom prezenta în cele ce urmează, în figura 1, în care sunt prezentate familii de structuri din grupa dihidroindolului condensat cu un ciclu pirolidinic sau tetrahidrofuranic.

Compuşii sunt, în ordinea prezentării lor: (I) sporidesmina H; (II) sporidesmina B; (III) sporidesmina; (IV) sporidesmina E; (V) sporidesmina G, toate produse de fungul Pitomyces chartarum, apoi (VI) chimenantina, produsă de Chimonanthus fragrans; (VII) calicantidina, produsă de Calycanthus floridus şi (VIII) - folicantina, produsă de Calycanthus floridus şi occidentalis.

După cum se poate observa cu multă uşurinţă, structura de bază este scheletul trinuclear biheterociclic din figura 1, având formula IX. Compuşii primei familii, adică de la (I) la (V) sunt compuşi sintetizaţi de un taxon inferior, un fung şi sunt cu toţii compuşi cu funcţiune antibiotică. Din acest motiv, biosinteza lor a beneficiat de un studiu ceva mai atent, care a scos în evidenţă un număr de fapte deosebit de interesante, pe care le vom reda cu semnificaţia lor cea mai probabilă.

Aşa cum se poate presupune din structura compusului de bază (IX), această sinteză are ca punct de plecare una dintre moleculele cele mai interesante - triptofanul [1]. În sinteza acestei familii de compuşi, triptofanul va suporta două reacţii mai importante. În ordinea desfăşurării lor, acestea sunt: ciclizarea cu

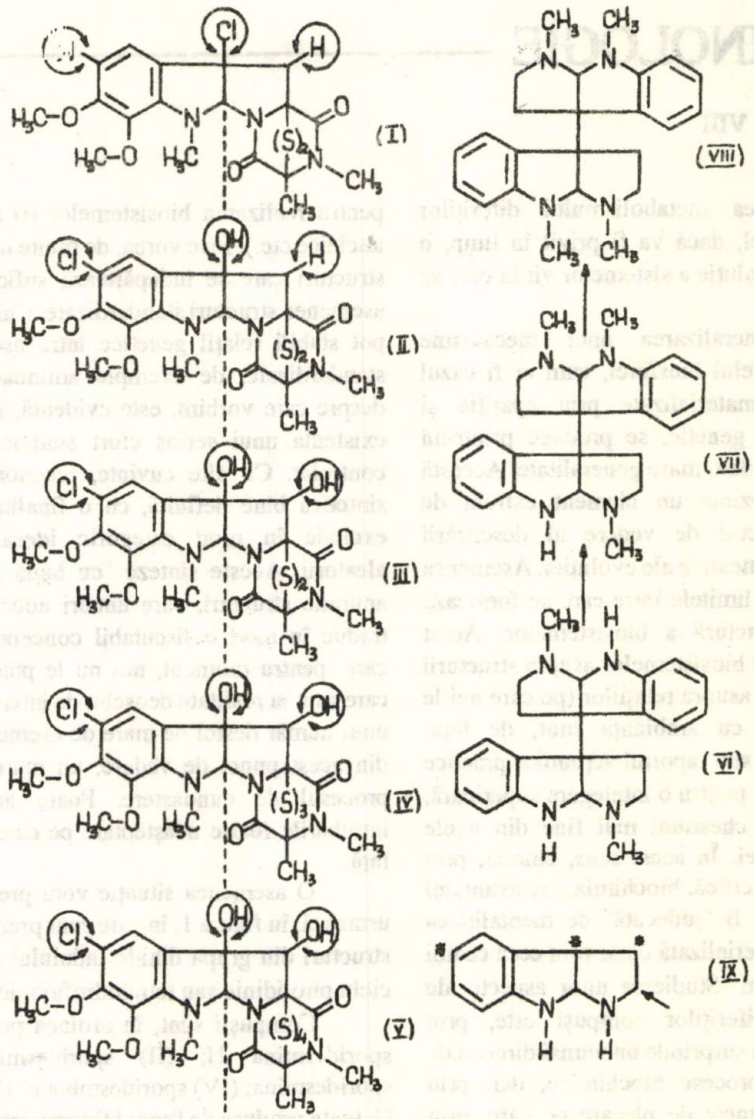


Figura 1

formarea compusului ciclic bipirolidinic şi condensarea ciclizantă antiparalelă cu o moleculă de alanină căreia îi urmează apariţia ciclului dicetopiperazinic. Cel de al treilea proces, formarea punţii politiolice, trebuie privit ca ne mai având legătură cu molecula iniţiatoare a procesului, ci mai curând cu structura dicetopiperazinică. Referitor la cel de al doilea proces, condensarea cu alanină, trebuie subliniat faptul că el este un proces caracteristic metabolismului aminoacizilor, compusul triciclic fiind, în ciuda structurii sale particulare, tot un aminoacid. Important însă pentru statutul de fosilă biochimică al compusului este faptul că L_P (legătura peptidică) practicată în acest caz este una ciclizantă, care în mod practic anulează încatenarea ulterioară a unei alte molecule de aminoacid. Aceasta este o situaţie caracteristică atât începuturilor metabolismului aminoacidic cât, mai ales, sintezei antibioticelor ciclopeptidice rudimentare de tipul echinulinei [2] şi al altor compuşi înrudiţi (vezi geodiina). Este, de asemenea, caracteristică şi în acelaşi timp foarte interesantă o anumită proprietate structurală a monomerului iniţial al sintezei - triptofanul. Se constată în molecula sa, în imediata vecinătate a atomului de azot al ciclului, existenţa a două grupări metoxil ($-OCH_3$) orto-poziţionate. Nu este un secret faptul că asemenea grupări (metoxil) nu apar direct, prin substituirea atomilor de H ai ciclului benzoic cu grupe de $-OCH_3$, sinteza decurgând în două etape bine separate: hidroxilarea şi metilarea (de altfel, până în prezent, nu se cunoaşte cosubstratul care să manevreze grupe $-O-CH_3$). Prezenţa, în toţi cei cinci compuşi, a celor două grupe metoxil pledează pentru un anumit rol bine determinat în structura antibioticului. De fapt, problema de fond este următoarea: moleculei de antibiotic îi este structural necesară existenţa a două grupe $-OCH_3$ orto-pozi-

ţionate în vecinătatea atomului de N, sau existenţa a două grupe -OH fenolice în poziţiile descrise? Personal credem că ultima este condiţia structural obligatorie, apariţia grupărilor metoxil fiind consecinţa unui proces metilant interdictiv, care urmăreşte anularea potenţialului chinogen asociat prezenţei a două grupări -OH fenolice vecine. De altfel, pe linia aceasta, a conduitei biosintetice de hidroxilare a structurii triptofanului, amintim ca fiind mult mai caracteristică în decursul evoluţiei hidroxilarea în poziţia para faţă de atomul N (familia serotoninei), sau chiar orto faţă de celălalt punct de inserţie al ciclului pirolic (familia psilocibinei). Plasarea insistentă a unui atom de clor în poziţia para faţă de atomul de azot heterociclic ar putea fi ea însăşi o manevră interdictivă (eliminarea atomului de clor şi înlocuirea sa cu o grupare -OH fiind, în această situaţie, unul dintre cele mai improbabile procese). Se poate spune că de la compusul (I) prezenţa celor două grupe metoxil este definitivă, ceea ce pledează pentru marea lor importanţă structurală, în timp ce prezenţa atomului de Cl devine definitivă la nucleu de la compusul (II), fapt de asemenea important. Oricum, prezenţa atomului de Cl ridică problema unei halogenaze specifice, a cărei prezenţă ni se pare o certitudine. Acest fenomen (al halogenării la nucleu a triptofanului) este el însuşi remarcabil în biosisteme în postura unui mecanism fosil, deoarece îl întâlnim numai la acest nivel inferior de evoluţie. Să mai remarcăm în paralel cazul halogenării tirozinei atât cu Br cât şi cu I, care se întâlneşte la corali şi la unele alge pluricelulare maritime. Situaţia se menţine de-a lungul evoluţiei până la mamifere. În cazul triptofanului, însă, procesul este abandonat la acest nivel de început al evoluţiei. Care este motivul acestei diferenţe pe care biosistemele o fac între tirozină şi triptofan, este în prezent greu de spus. Cert rămâne, însă, faptul în sine şi el constituie un fenomen relict. În orice caz, orientarea substituţiei halogenante în raport cu catena laterală rămâne aceeaşi ca şi în cazul tirozinei, dacă vom considera drept poziţie a catenei laterale poziţia de legătură a ciclului azotat (şi anume prin legătura C-C). Astfel, destul de interesantă rămâne, în cazul compusului (I), halogenarea la nivelul atomului de carbon terţiar de la joncţiunea celor două cicluri pirolidinice. Substituirea sa ulterioară printr-un proces hidroxilant ridică problema originii hidrolitice a acestei grupe -OH, care ar putea proveni tot dintr-o etapă anterioară de clorurare. Asupra existenţei atomului de Cl din structura compusului (I) ca şi a grupelor -OH din structura compuşilor (II), (III), (IV) şi (V) (evident, cele de la joncţiunea celor două cicluri azotate), putem afirma că, la modul potenţial, aceste grupe formează o linie a eliminării (de HCl sau H_2O) cu urmări regeneratoare ale structurii indolice originare a triptofanului. Evidenţierea unei asemenea situaţii este realizată în figura 1 prin trasarea unui ax punctat, pe care se aştern toate grupele -OH şi atomul de Cl, susceptibili de a se elimina regenerativ pentru structura indolică. De la compusul (III), structura globală devine definitivă prin apariţia unei a doua grupe -OH care, spre deosebire de prima, se caracterizează prin imposibilitatea eliminării sale sub formă de apă. În schimb, tot spre deosebire de prima, această nouă grupă OH poate face obiectul unui proces oxidativ cu formarea consecutivă a unei structuri cetonice. Prezenţa ei, însă, ca atare, este de natură să extindă aria ciclicităţii compuşilor prin închiderea unui ciclu chelatic datorită realizării unei L_H (legătură de hidrogen) cu oxigenul carbonilic al structurii diceto-piperazinice. Să mai remarcăm, în această ordine de idei că, începând cu compusul (III) se formează, totodată, şi o structură diolică prin care, tot printr-o legătură L_H, se poate închide un alt ciclu chelatic, ceea ce face ca, în ansamblul ei, molecula să fie obligată la o structură foarte plană şi, de fapt, hexaciclică (fără a mai considera şi puntea transanulară de sulf, care ar cere o luare în discuţie a unei structuri heptaciclice). În fine, considerând cea de-a doua grupare carbonil a structurii diceto-piperazinice, vom observa faptul că aceasta nu va putea participa la formarea unui ciclu chelatic cu atomul de H al grupei NH vecine (a primului ciclu azotat) din cauza metilării, zicem noi, interdictive, a acestui atom de azot. Considerând problema acestei familii de compuşi în ansamblul ei, putem spune că până la compusul (III) asistăm la stabilirea procesului de sinteză cu toate ezitările inerente, iar de la compusul (III) până la compusul (V) asistăm la realizarea unei adevărate serii omoloage, pentru care atomul de sulf constituie raţia seriei omoloage. Chiar şi din acest punct de vedere suntem în prezenţa unei adevărate fosile biochimice, căci niciodată, după acest moment, nu vom mai întâlni o asemenea situaţie.

De asemenea, cu referire la un punct de vedere, care ţine de taxonomia biochimică, se impune observaţia că în chimia sulfului, experţii sunt bacteriile autotrofe. În acest sens trebuie, deci, observat că taxonul în discuţie, Pythomyces chartarum, se dovedeşte un foarte bun mânuitor al unor secvenţe de metabolism al sulfului. Capacitatea lui de a folosi numeroşi compuşi ai sulfului pentru a-i aduce fie oxidativ, fie reductiv la situaţia de catenă de sulf, este de natură să atragă atenţia asupra originii acestor cunoştinţe asupra chimiei sulfului, sugerând o anumită posibilitate de

a le fi dobândit ca rezultat al unei înrudiri (foarte îndepărtate, desigur) cu anumite bacterii. Oricum, dezovltarea ex abrupto a unor cunoştinţe de chimia sulfului într-o arie taxonomică de tipul celei fungale surprinde şi impune multă atenţie. Desigur, dacă vom considera modelul arhaic al biosintezei peptidice, unele apropieri de metabolismul sulfului nu vor mai surprinde; cu toate acestea, manevrele chimice de sinteză la care asistăm sunt mult prea ample pentru a se putea înţelege exclusiv prin această perspectivă. În fine, pentru a încheia cu această primă familie de compuşi, atragem atenţia asupra faptului că definitivarea tipului structural se face prin intervenţii substitutive în trei poziţii. Pentru a face vizibil acest lucru în cazul fiecărui compus, în figura 1, ocupanţii acestor poziţii de libertate combinativă au fost marcaţi prin săgeţi amficefale, care îi înconjoară. Se poate observa, în acest fel, existenţa unei părţi a moleculei în care fungul admite şi existenţa alteia în care fungul nu admite schimbări. Aceleaşi poziţii au fost marcate cu asterixuri şi în cazul compusului (IX).

Lăsând în urmă aceste structuri cu adevărat exuberante prin felul în care se dezvoltă, vom reveni la o familie de compuşi din aceeaşi grupă, însă cu manifestări sintetice mult mai sobre. Faptul nu este, însă, lipsit de o anumită semnificaţie. Ne referim la o chestiune de evoluţie. Toţi cei trei compuşi (VI), (VII) şi (VIII) sunt rezultaţi ai metabolismului vegetal, deci ai unor taxoni superiori. Aşa cum se poate constata cu uşurinţă, cei trei compuşi, în comparaţie cu primii cinci, se disting printr-o adevărată reducere la esenţă, diferenţele structurale dintre ei şi compusul (IX) fiind extrem de mici. Toţi aceşti compuşi sunt, în esenţă, nişte biodimeri, compuşii (VI) şi (VIII) fiind în acest sens perfect simetrici. Compusul (VIII) provine, fără îndoială, din compusul (VII) printr-un proces de metilare, aşa cum, probabil, şi compusul (VII) ar putea proveni din compusul (VI). În mod evident, însă, în cazul tuturor acestor compuşi, sinteza decurge în două etape. O primă etapă constă în sinteza amino-acidului triciclic, având formula structurală a compusului (IX) care, în poziţia marcată prin săgeată, are o grupare -COOH pe care mai apoi o

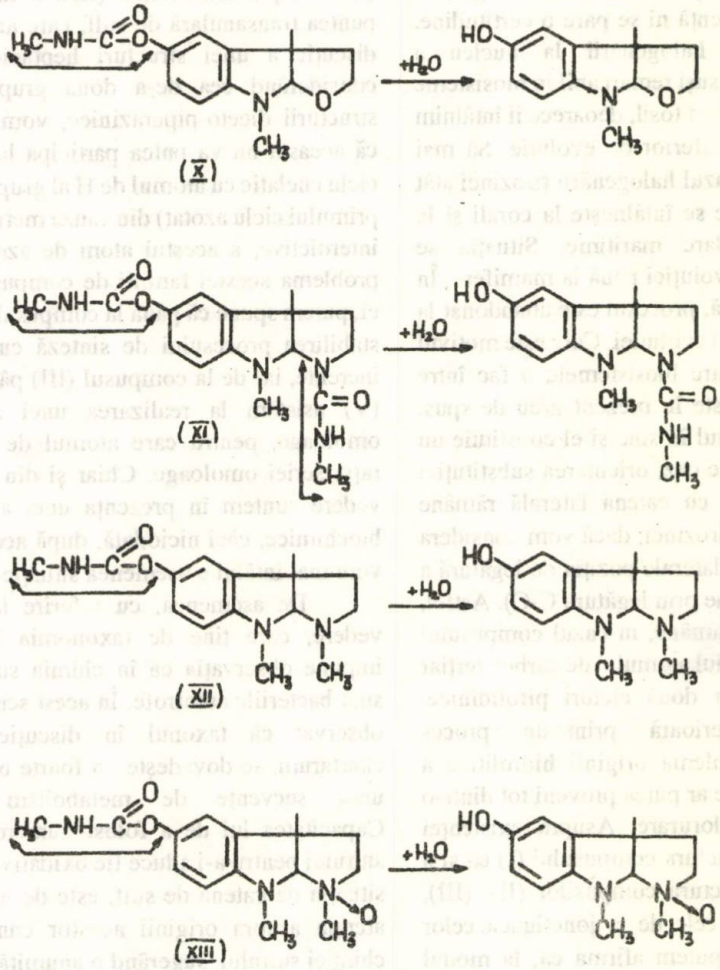


Figura 2

pierde printr-un proces decarboxilativ (o situație banală în metabolismul aminoacizilor). Cea de-a doua etapă importantă o constituie dimerizarea (cu mare probabilitate dehidrogenantă) a acestor structuri. Să remarcăm, în această etapă, faptul că dimerizarea se face cu participarea unor atomi de carbon terțiari, deci, cu o disponibilitate deosebită de a elimina atomul (sau în alte situații, cum ar fi cea a metilului angular) gruparea care satisface a patra valență a atomului de carbon. Dimerizarea la acest nivel permite accesul deplin la cele două grupe NH ale celor două cicluri. Dacă dimerizarea precede sau succede metilarea, credem că problema este accesorie. Probabil, însă, că dimerizarea nu împiedică metilarea. De asemenea, se mai poate observa faptul că, în cazul acestor compuși, molecula inițială de triptofan nici nu se hidroxilează (cu atât mai puțin în poziții neobișnuite) și nici nu se halogenează. Este o altă etapă a evoluției, una în care aceste procese par a fi fost definitiv abandonate. A fost menținută numai alchilarea (metilarea) atomului de azot pentaciclic, manevră, probabil, reversibilă. În fine, tot din această clasă de compuși este și familia fizioveninei, care este prezentată în figura 2.

Compușii din aceasta familie sunt, în ordinea prezentării lor: (X) - fisiovenină; (XI) - eseramină; (XII) - eserină și (XIII) - eseridină, toate izolate din Physostigma venerosum. Așa cum se observă, toți acești compuși sunt esteri ai acidului N-metil carbamic. Compusul esterificat (prezentat în figura 1 pentru fiecare dintre substanțele discutate) și notat cu indice prim impune o primă concluzie, deosebit de importantă pentru urmărirea traseului sintezei. Sinteza pornește de la un derivat hidroxilat al triptofanului, 5-hidroxi-triptofanul, care posedă o grupă -OH fenolică în poziția para față de atomul de azot al ciclului indolic. O a doua concluzie este aceea că între elementele permanente ale structurii este și gruparea $-CH_3$ care alchilează atomul de azot din primul ciclu. Este foarte probabil ca această grupare metil să aibă, ca și esterificarea grupei -OH, tocmai rolul de a anula potențialul chinogen al celor două grupe (-OH și >NH). De asemenea, se constată existența unui metil angular la inserția celor două cicluri de 5. Este greu de spus prea multe, în momentul de față, despre rolul acestei grupări metil. Ceea ce este, însă, cert, este faptul că în această poziție nu vor mai putea avea loc dimerizări, eliminarea în acest scop a grupării $-CH_3$ fiind mai dificilă și, în orice caz, ea neputând avea loc sub forma unui proces spontan. În acest sens, nu socotim exclus ca dimerizarea, care a condus la sinteza compușilor (VI), (VII) și (VIII) să fi fost un proces neenzimatic sau cu un grad foarte redus de participare enzimatică. În privința ultimei părți a structurii celor patru compuși, se observă că aceasta este cea mai supusă variațiilor procesului de sinteză. Acest lucru este într-o deplină armonie cu faptul că primul ciclu de 5 face parte din structura inițială, în timp ce al doilea este rezultatul mai nou al sintezei și, prin urmare, face obiectul unor tentative sintetice exploratorii. Putem spune că este un caz de temă cu variațiuni, în care variațiunile se manifestă la nivelul ultimului ciclu. Existența compusului (X) pune problema înlocuirii grupei $-NH_2$ a triptofanului prin grupa -OH. Compusul (XI) este interesant prin faptul că cel de-al doilea nucleu practică nu o alchilare, ci o acilare (exact ca în cazul sporidesminelor). Și mai interesant este agentul acilant, același folosit la gruparea -OH fenolică, adică acidul N-metil carbamic. Aceasta este, fără îndoială, o manevră relictă. Compusul (XII) repară această lipsă de specificitate a agentului blocant față de grupa >NH, folosind în mod "corect" gruparea $-CH_3$. Dar, pentru ca seria experimentelor evoluției să nu fie incompletă, compusul (XIII) ne oferă exemplul extrem de rar al sintezei unui aminoacid (evident, tot la al doilea ciclu). Prezentarea acestei familii de compuși ne-a condus implicit la problema prezentării anumitor potențiale de reacție ale unor molecule derivate din familia triptofanului, dar nu numai a lui. Este vorba, în cele ce urmează, de compusul (XII) - eserina, în cazul căruia, în urma unui proces de scindare hidrolitică, se formează compusul (XIV) - eserolina (fig. 3).

Oxidarea la aer a acestui compus duce, ca și oxidarea în aceleași condiții a adrenalinei, la un compus colorat în care potențialul chinogen *p*-hidroxiaminic este valorificat și amplificat. Tot pe aceeași linie evoluează și tirozina în procesul oxidativ al sintezei melaninei, cu diferența că în această situație procesul se află sub un ferm control enzimatic. În figura 3 este prezentată oxidarea eserolinei la rubreserină -(XV). Este prezentată, de asemenea, calea metabolică de sinteză a adrenocromului și a melaninei, ambele putând fi considerate ca derivate ale dioxifenilalaninei (DOPA)-(XVIII), care derivă, la rândul său, din tirozină - (XVII), iar aceasta poate fi considerată ca derivând din fenilalanină - (XVI). Spunem poate fi considerată, deoarece este cunoscută o asemenea reacție de hidroxilare a fenilalaninei, cu toate că se cunoaște și formarea ambilor aminoacizi (tirozina și fenilalanina) dintr-un intermediar comun - acidul prefenic (prescurtat în figura 3 ca APF). De asemenea, am marcat în figura 3 cei doi aminoacizi prin sigla C, spre a sublinia faptul că este vorba de compuși care fac obiectul de acțiune al codului genetic, după cum am folosit sigla C pentru a

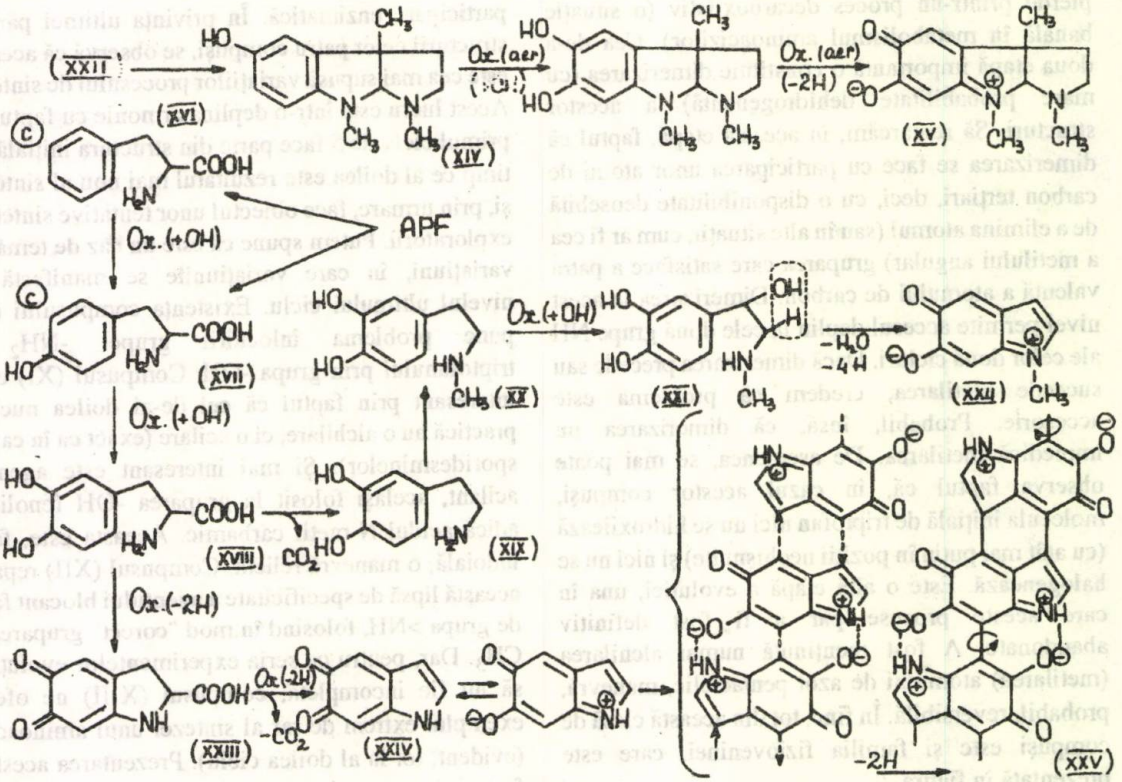


Figura 3

desemna caracterul necodificabil al DOPA (considerată rezultatul celei de a doua hidroxilări a fenilalaninei). O primă cale sintetică (enzimatică) pornește de la DOPA care, prin decarboxilare, se transformă în DOPA-amină - (XIX). Aceasta, la rândul ei, se va metila, devenind - (XX) DOPA-N-metilamină, care, mai departe, va suferi o hidroxilare, devenind adrenalină - (XXI). În condiții oxidative (oxigen atmosferic, lumină etc.), adrenalina va suferi o ciclizare dehidrogenantă și o deshidratare, care vor conduce la o N-metil-hidro-indol-chinonă. Oxidarea acesteia la N-metil-indol-chinonă este un proces a cărui desfășurare neenzimatică este mai mult decât o certitudine. Importantă este, în această secvență de reacții, (XVIII) .... (XXII), stabilirea oxidativă a entității indolice. Dacă în primul caz structura indolică există și se pornea de la un 5-hidroxi-derivat, în cazul adrenocromului această structură se edifică prin închiderea oxidativă a heterociclului de cinci atomi, iar punctul de pornire poate fi considerat un derivat de triptofan cu oxidril în poziția 6 (tirozina). În ambele situații se trece prin derivatul 5,6-dihidroxilic, o dată cu ciclul "indolic" deja format (rubreserina), altă dată cu ciclul "indolic" deschis (adrenocromul). În ambele situații, însă, apare structura cu variații a indol-chinonei, pe care o considerăm un arhetip și, totodată, un "concept structural arhaic", așa cum o demonstrează și sinteza triptofanului [3]. Formarea sa din structuri inițial atât de diferite și plasate în taxoni, care aparțin de două regnuri (vegetal și animal), ne îndreptățește să conchidem că suntem în fața unei fosile biochimice, care se manifestă printr-o reactivitate de un tip unitar în condițiuni de foarte mare diversitate structurală (ne referim la taxoni). Cea de-a doua cale de reacție, pornind tot de la DOPA, diferă de modelul adrenalinic și se apropie de modelul eserinic prin faptul că, de această dată, procesul oxidativ realizează în mod concomitent închiderea ciclului pirolic și formarea structurii chinonice, compusul rezultat fiind încă un compus din categoria aminoacizilor. Dehidrogenarea sa decarboxilativă (un proces enzimatic, la fel ca și cel precedent) conduce chiar la indol-chinonă-(XXIV). Să reținem că acest traseu metabolic foarte caracteristic regnului animal este integral enzimatic, ceea ce traduce un potențial informațional categoric superior, care permite exercitarea unui control foarte ferm al mersului sintezei. Din acest punct de vedere se ridică problema foarte importantă a intenționalității procesului. Prin formarea acestui proces chinonic, chiar și în această ramură oxidativă a metabolismului, se ajunge la unitatea indolică, așa cum, în cazul triptofanului, în condiții deja cunoscute, se forma acest sistem heterociclic fundamental. În temeiul acestui proces conchidem că ne aflăm în fața unei înrudiri cu metabolismul triptofanului, manifestată prin materializarea

tendinței naturale de formare a structurii indolice din elementele structurale ale tirozinei. Formarea structurii melaninei este și ea un proces enzimatic, în care asamblarea structurilor indol-chinonice se face sub un control sever și cu respectarea strictă a unor reguli, care traduc și ele respectarea unor principii structurale bine și de mult stabilite. În acest fel, într-un compus actual vom regăsi principii structurale arhetipale.

Așa cum se poate remarca din figura 3, cuplajul dehidrogenant al unităților indol-chinonice se face în două situații, care sugerează existența a două etape.

O primă etăpă se referă la formarea unui bloc dimeric din două asemenea molecule printr-un cuplaj antiparalel (materializat în figura 3 prin săgeți punctate paralele cu vârfurile orientate invers). O asemenea structură constituie, în concepția noastră, o manifestare a principiului monomerismului binar [4]. Acestei etape îi corespunde o eliminare de patru atomi de H.

Cea de a doua etapă corespunde legăturii oxidative a acestor unități prin eliminarea a doi atomi de H între structurile benzenice originare. Aceste eliminări sunt materializate în figura 3 printr-o săgeată punctată amficefală. Așa cum se poate observa cu multă ușurință, stabilirea acestei legături simple, care permite rotația liberă (săgeata circulară) face posibilă plasarea ionilor $\ominus$ în vecinătatea ionilor $\oplus$, permițând, în același timp, formarea unor L_H antiparalele, care stabilizează structura plană a compusului prin închiderea unor cicluri chelatice.

Aceste structuri fac posibile, de asemenea, și procese de izomerizare prin migrații prototrope, care pot avea ca urmare redistribuirea sarcinilor în sensul restrângerii polarității sistemului chinonic. Ambele tipuri de condensări dehidrogenante decurg printr-un cuplaj trans antiparalel al unităților structurale.

În fine, dar nu în ultimul rând, formarea unităților indol-chinonice binare are o consecință de-a dreptul remarcabilă prin aceea că ne găsim în fața unui derivat antrachinonic, în care toate cele trei nuclee au structură chinonică. Este, după cunoștințele noastre, prima oară când în natură apare un asemenea compus antracenic, a cărui structură este trichinonică. Putem, deci, spune că formarea acestui tip de sistem chinonic (de felul indol-chinonelor) reprezintă un concept structural ancestral și, în această calitate, vom putea admite, pe drept cuvânt, cel puțin statutul de fosilă biochimică.

De asemenea, trebuie reținut faptul că mult înaintea apariției plantelor verzi, aceste structuri de tip indol-chinonic au fost în întregime refuzate de biosisteme așa cum este cazul sporidesminelor, pentru care absolut toate pozițiile chinogene fac obiectul unor substituții categoric interdictive (halogenare cu Cl, greu de îndepărtat, metilare la -OH, proces greu de anulat și metilare la N, proces foarte ferm adoptat în toate structurile de tipul (IX) descrise până acum).

De asemenea, este de luat în considerație și faptul că în ultimele etape ale evoluției (în mod special în cazul animalelor) structurile susceptibile de a putea evolua spre o structură indol-chinonică își blochează această linie de conduită oxidativă atunci când ele îndeplinesc un anumit rol fiziologic. Un asemenea caz se întâlnește la hormonul melatonină, care este 5-metoxi, N-acetil-triptamină. În acest fel este blocată și gruparea chinogenă hidroxilică din poziția 5 a structurii indolice, după cum prin acetilare și grupa NH_2 este sustrasă procesului oxidativ care ar putea ajunge la nucleul pirolic (de unde eliminarea unei grupe -COOH sub formă de CO_2 nu este o problemă). În fine, să remarcăm faptul că serotonina însăși ar putea deveni, printr-o adiție intramoleculară (adiția grupei $-NH_2$ la legătura dublă a heterociclului) un compus de tipul (IX), însă deja hidroxilat în poziția 5 indolică. În ultimele etape ale evoluției, unele căi par a pierde mult din frecvența de întrebuințare. Pentru asemenea căi metabolice trebuie admis un statut de viitoare fosilă biochimică prin care noi putem surprinde sensul evoluției viitoare a metabolismului. Și astfel nu vom lucra în domeniul biotehnologiilor abandonate de natură, evitând un act de dezvoltare dizarmonic în raport cu natura.

Bibliografie

1. PURCHASE, I.F.H. (editor), Mycotoxins, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1974, p. 45,
2. ZAMFIR, M., Rev.Chim. (București), **44**, nr. 9, 1993, p. 847
3. ZAMFIR, M., Rev.Chim. (București), **43**, nr. 7, 1992, p. 424
4. ZAMFIR, M., Rev.Chim. (București), **40**, nr.7, 1989, p. 650

M. ZAMFIR

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

Cinetica formării 1,2 - dicloroetanului din etilenă şi clorură cuprică. Procesul catalitic de oxiclorurare a etilenei cuprinde două etape şi anume: clorurarea etilenei cu reducerea clorurii cuprice şi reoxidarea clorurii cuproase de către acidul clorhidric şi oxigen. Procesul de formare a 1,2 - dicloroetanului s-a urmărit prin cromatografie cu schimb ionic cuplată cu spectrometria de masă.

În timp ce reacţia prezintă o cinetică de ordinul întâi faţă de concentraţia de clorură cuprică, dependenţa de concentraţia etilenei s-a interpretat printr-un mecanism de tip Langmuir Hinshelwood.

Oxiclorurarea etilenei se aplică mult în cazul procesului industrial de fabricare a clorurii de vinil în care produsul intermediar este 1,2 - dicloroetanul. Agentul de clorurare este $CuCl_2$, etapa determinantă de viteză fiind adsorbţia etenei

$$C_2H_4 + 2CuCl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2 + 2CuCl$$

$$CuCl + 2HCl + 1/2O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

Performanţa optimă s-a realizat în cazul unei impregnări cu Cu de circa 5% (gr) a γ-aluminei, 64% din cuprul suportat contribuind la formarea 1,2 - dicloroetanului. Îmbunătăţirea esenţială a performanţelor procesului s-a realizat prin introducerea sistemului de două reacţii, regenerarea clorurii cuproase fiind condusă separat. Avantajele acestui proces în două etape faţă de cel convenţional sunt: separarea eficientă a efluenţilor reziduali, prevenirea aprinderii amestecului etilenă-oxigen şi îmbunătăţirea randamentului reacţiei, dar principalul avantaj este legat de protecţia mediului.

Wachi, S.; Asai, Y.; Ind. Eng. Chem. Res. **33**, 1994, p. 259

D.B.

Efectele CO_2 în cazul cuplării oxidative a metanului în prezenţa Li/MgO: mecanisme şi modele. S-au studiate efectele presiunii parţiale a CO_2 în cazul cuplării oxidative a metanului în prezenţa Li/MgO la o conversie scăzută. S-au utilizat raporturi CH_4/O_2 de la 0,5 la 35 şi temperaturi de la 973 la 1073K, atât în experimente cât şi în modelări.

Diferitele debite de CO_2 s-au amestecat cu metan şi oxigen înainte de reacţie. Rezultatele au arătat că CO_2 are un efect de otrăvire asupra vitezelor de formare atât a oxizilor de carbon (CO şi CO_2) cât şi a hidrocarburilor C_2(C_2H_4 şi C_2H_6), în timp ce selectivitatea pentru hidrocarburile C_2 nu este afectată în mod semnificativ. Energia de activare aparentă creşte odată cu mărirea presiunii parţiale a CO_2 din alimentare.

Rezultatele au indicat, de asemenea, că o cantitatea mică de metan reacţionează cu dioxidul de carbon, rezultând monoxid de carbon.

S-au dedus atât expresii de viteză empirice, cât şi expresii de viteză derivate din mecanismele de reacţie propuse. În cazul unei conversii mici, utilizată în acest studiu, s-a presupus neglijabilă oxidarea ulterioară a hidrocarburilor C_2 la CO şi CO_2. Oxidarea aceasta devine mai importantă la o conversie ridicată. În acest mecanism, s-a presupus un singur centru activ. Modelul prevede de asemenea creşterea energiei de activare aparente cu mărirea presiunii parţiale a CO_2.

Investigaţiile ulterioare vor fi conduse în vederea furnizării mai multor informaţii cu privire la efectele CO_2 asupra suprafeţei catalitice.

De asemenea se studiază şi efectele apei şi a celorlalţi produşi în cazul reacţiei de cuplare.

Al-Zaharani, S., Song, Q., Lobban, L.L.; Ind. Eng. Chem. Res. **33**, 1994, p. 251

D.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Poliizocianaţii elicoidali. Poliizocianaţii sunt sintetizaţi din izocianaţi sub acţiunea complecşilor de nichel. Polimerii sunt polibaze Schiff şi au o structură elicoidală. Polimerizarea are loc printr-o serie de inserţii succesive la centrul metalic. În acest mod se formează amestecuri racemice (chiralitate elicoidală). Polimerizarea selectivă se poate realiza

ațât în prezența catalizatorilor optic activi, cât și prin alte metode. Datorită structurii lor bine definite, poliizocianații au fost utilizați la sinteza unor compuși cu acțiune similară cu cea a enzimelor și a altor biomacromolecule. Polimerizarea izocianaților are loc rapid la temperatura camerei. S-a constatat că sărurile de Ni (II) ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$; $Ni(Acac)_2$, unde Acac = acetilacetonă) sunt catalizatori eficienți pentru polimerizarea unei varietăți mari de izocianați alifatici și aromatici și anume monomeri ce au legături duble sau triple, cu grupe funcționale legate de metal, cu inele de eteri coroană, cu grupe donor-acceptor, cu substituenți radicali stabili. Reacțiile trebuie realizate în condiții aerobe pentru a preveni formarea Ni(I) mai puțin reactiv. Randamentele sunt de la medii la excelente depinzând de tipul de izocianat. Masele moleculare variază de la 5 000 la 250 000. Comparativ cu alți polimeri, poliizocianaților li s-a dat o atenție mai mică în trecut, deși această clasă de polimeri este cunoscută încă din anii '70.
Se pot prevedea noi și interesante aplicații ale acestor compuși, în special în domeniul chimiei biomimetrice și a celei supramoleculare.

Nolte, R.J., Chemical Society Reviews, **23**, 1994, februarie, p. 11

Sinteza și caracterizarea semicarbazonelor heterociclice și a complecșilor lor de Al(III). Complecșii metalici ai semicarbazonelor au atras atenția datorită activității lor biologice. Acești liganzi sunt de asemenea interesanți deoarece numai azotul din poziția β coordinează la atomul metalic. Reacția izopropoxidului de Al(III) cu liganzi bidentați monobazici se realizează în trei rapoarte molare (1:1,1, 1:2 și 1:3) în benzen. Se formează complecși de tipul AlX_2 (L), AlX (L) și $AlX(L)_3$, unde X este grupa izopropoxidică și L este ligandul. Complecșii sunt substanțe solide, colorate, solubile în benzen, cloroform, DMSO și THF. Complecșii cu o grupă și cu două grupe izopropoxidice hidrolizează ușor când sunt ținuți în atmosferă, în timp ce complexul, care are trei liganzi, este mai stabil și nu hidrolizează în condiții similare.

Bhardwaj, N. C.; Singh, R. V., J. Ind. Chem., **69**, nr. 12, 1992, p. 850

D.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Influența și caracteristicile inițiatorului polimerizării etilenei la presiune înaltă în reactoare de tip autoclavă. S-a studiat atât starea staționară cât și comportarea intermediară a reactorului în care se realizează polimerizarea etilenei la presiune înaltă, într-o autoclavă cu amestecare continuă constând din două compartimente de reacție. Dependența neliniară a temperaturii de viteza specifică de consumare a inițiatorului s-a modelat folosindu-se un factor de eficiență pentru inițiator, care variază cu temperatura de reacție. S-a arătat că există o temperatură critică de reacție căreia îi corespunde modificarea semnului stării staționare (temperatura de reacție se schimbă/viteza de alimentare cu inițiator se modifică).
Când este controlată doar temperatura primei zone de reacție prin reglarea vitezei de injectare a inițiatorului, temperatura celei de a doua zone este puternic afectată de temperatura primei zone pentru diferitele tipuri de inițiator. S-a mai arătat de asemenea că raportul volumelor celor două zone este un parametru important, ce influențează creșterea temperaturii în cea de a doua zonă.
S-a presupus că atunci când temperatura crește, cei mai mulți radicali primari se distrug ca urmare a reacțiilor secundare.Din nefericire, totuși, există o problemă în înțelegerea mecanismului de reacție asociat cu reacțiile secundare, ce reprezintă principala cauză a distrugerii radicalilor primari în cazul polimerizării la temperatură înaltă.
Acest studiu este diferit de cele anterioare, care considerau amestecarea neuniformă a inițiatorului și a fluidului de reacție ca principala cauză a neliniarității dependenței vitezei specifice de consum a inițiatorului de temperatură, observate.
Simulările în cazul reactorului dinamic cu recirculare s-au realizat, de asemenea, în vederea ilustrării problemelor potențiale de control când condițiile de operare a reactorului se modifică de la o stare staționară la alta. Metoda utilizată în acest studiu poate fi ușor aplicată la analizarea reactoarelor de producere a polietilenei la scară industrială fără a fi nevoie de teste excesive în instalații adiționale.

Kwang, B.G., Choi, K. Y., Ind. Eng. Chem. Res., **33**, 1994, p. 211

D.B.

Extracţia esterilor etilic şi metilic ai acizilor graşi polinesaturaţi în soluţii apoase de azotat de Ag. Untura de peşte reprezintă o sursă de acizi graşi ω-3 polinesaturaţi (PUFA), spre exemplu, acid eicosapentaenoic (EPA, C20: 5ω3) şi acid docosahexenoic (DHA, C22: 6ω3), aceştia având activitate psihologică favorabilă şi avantaje terapeutice. Separarea diferiţilor acizi graşi cu număr diferit de legături duble şi de atomi de carbon din untura de peşte este dificilă.

S-a realizat extracţia esterilor etilic şi metilic ai acizilor graşi nesaturaţi (acidul eicosapentaenoic şi acidul docosahexaenoic) din diferiţi solvenţi organici în soluţie de azotat de Ag. Esterii acizilor graşi polinesaturaţi cu un grad mare de nesaturare, precum DHA şi EPA pot fi extraşi selectiv în soluţii apoase.

Pe baza analizelor, s-a dedus structura complexului extras pentru acizi graşi polinesaturati, aceasta fiind $(PUFA - E . nAg)^{n+}$, unde n este numărul de legături duble carbon - carbon în PUFA. Factorul de repartiţie creşte foarte mult cu scăderea temperaturii şi, de asemenea, prin adăugarea de alcooli solubili în apă precum metanolul, etanolul şi n-propanolul la soluţiile apoase. S-a constatat că D depinde foarte mult de solventul organic utilizat ca diluant al PUFA-E şi valoarea D care corespunde esterului etilic al EPA s-a corelat cu coeficientul de activitate al EPA-Et în faza organică, aceasta făcându-se pe baza ecuaţiei UNIFAC.

Teramoto, M., ş.a.; Ind. Eng. Chem. Res. **33**, 1994, p. 341

D.B.

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202,
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. România Filiala sector VI
cod fiscal 434344
Grafica: Dragoş Burcă: Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A

PREZENTAREA MANUSCRISULUI

Materialele se pot prezenta redacţiei spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii sau rapoarte tehnice.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste din ţară sau străinătate. Prin apariţia unei lucrări, în revistă, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu poate fi trimisă spre publicare, integral sau parţial, unei alte reviste de specialitate, decât cu autorizaţia colegiului de redacţie al Revistei de Chimie.

Manuscrisele se vor înainta redacţiei în două exemplare, bătute la maşină la două rânduri (31 rânduri x 65 semne = 2000 semne pe pagină), pe o singură faţă a hârtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita corecturi de mână.

Volumul textului de articol să nu depăşească 13 pagini (fără figuri). Materialele pentru rubrica "Scurte comunicări" să nu depăşească trei pagini dactilografiate. Manuscrisele vor cuprinde:

1. ***Titlul lucrării***, cât mai precis, din care să reiasă exact, concret şi complet, conţinutul lucrării.

2. ***Prenumele, numele complet*** al autorilor, specialitatea.

3. ***Denumirea laboratorului sau a secţiei*** din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.

4. ***Textul lucrării.***

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă şi clară; se vor evita repetări şi lungiri inutile cu material care nu este legat direct la subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încât partea introductivă (de documentare) să fie distinctă de partea de contribuţie originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor, partea de discuţie.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar şi concis, expunerea generală a problemei studiului propus; se vor evita consideraţiile generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, clar, simplu şi concis, în vederea posibilităţii reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie date fie sub formă de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuţia rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la înalt nivel ştiinţific, ţinându-se seama de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfârşitul articolului să se introducă concluzii asupra lucrării.

4.3. Nomenclatura să fie corespunzătoare, clară şi univocă, să se conformeze cât mai exact regulilor pentru nomenclatura în chimie. În text este preferabil să se folosească numele

substanţelor în loc de formule chimice (de exemplu, peroxid de benzoil în loc de $C_6H_5(COO)_2$); totuşi, formulele tuturor substanţelor mai puţin cunoscute trebuie prezentate cel puţin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compuşilor.

4.4. Diagramele, figurile şi fotografiile vor fi denumite "figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicându-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile la figuri se vor face prin numere, nu prin cuvintele "mai sus" sau "mai jos". Numărul figurilor să fie cât mai redus posibil. Figurile se vor desena pe foi separate cât mai clar şi explicit. Fotogtafiile se vor preda sub formă de copii pozitive şi nu clişee. Pe fiecare figură, pe verso, se vor indica titlul articolului şinumele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabel va avea un titlu. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unităţile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele, care pot fi culese la tipărire, vor fi bătute la maşină în text; cele care nu se pot culege tipografic şi deci necesită clişee, trebuie desenate pe foi separate, cât mai clar posibil, indicându-se în manuscris locul unde trebuie introdus clişeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările şi unităţile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare şi indicaţiilor date în anexă.

5. ***Indicaţiile bibliografice*** vor fi numerotate în continuare, în ordinea citării şi notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: şi), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediţie de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstracts), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariţiei şi pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul când referinţa nu a fost citată în original, se va indica după ea şi revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărţi sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, numărul volumului (tomului) subliniat, editura, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariţiei, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea brevetelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, ţara şi numărul brevetului, data şi revista de referate.

6. ***Un rezumat***, de 10-15 rânduri dactilografiate, al conţinutului, care va reflecta cât mai fidel, într-o formă concisă şi clară, scopul şi conţinutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

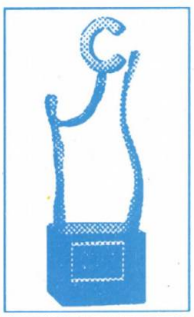
7. ***Numele, adresa şi numărul de telefon*** al autorului delegat să ducă discuţiile cu redacţia şi să semneze pentru "bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: REVISTA DE CHIMIE, Calea Plevnei 139, telefon 637.25.93, Sect. 6, Bucureşti, C.P. 12-202, cod 77131.

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR OSZTÁGOS 1883

EUROPE AWARD

SINTOFARM® BUCUREŞTI S.A.



INTERNATIONAL TROPHY FOR QUALITY

High quality products for 8 fields belonging to fine organic chemistry

Medical drugs for human use and pharmaceutical substances:

Paracetamol
Piracetam
Scobutil
Phenacetin
Tolbutamide
Diclofenac
Phenylbutazone
Indometacin
Propranolol
Saprosan
Saccharin acid
Saccharin sodium
Nicotinamide

Antalcol
Sodium Cyclamate
Clofezone
Chloramine B
Chlorzoxane
Lidocaine Base
Meclophenoxate
Nipagin
Nipasol
Methyl Salicylate
Sulphaquinoxaline acid
Sulphaquinoxaline sodium
Piperazine Adipate

ROMENER® a new psychoenergizing and anticonvulsion drug.

Liquid detergents:

Concentrated detergents - SINTODET® for dishes, light duty, windows, carpets, cars.
Detergents with disinfection activity - FORDET®, CLORDET®

In 1994 SINTOFARM will produce a new generation of detergents with desinfection activity based on BAYER disinfection active matter.

- Optical Brightener - STRALEX® for cellulosic fibres detergents and paper
- Epoxy - Resins - DINOX®
- Polyurethanes - NADOLSIN® - for synthetic leather
- Adhesivs for paper, glass, plastic materials
- Brighteners for electroplating industry

BUCUREŞTI Sintofarm® S.A.

SINTOFARM S.A.
Str. Ziduri între vii, nr. 22
72293 BUCUREŞTI, 2

Telefon: 635.05.40
635.02.40
Fax: 635.17.15
Telex: 011580

Your Business Partner is:

"RAFIROM" S.A. is a holding company set up in 1991 by reorganizing 24 state-owned companies with industrial, trade, research-engineering, maintenance-repair activities in the field of crude oil processing and petrochemistry.

MAIN ACTIVITIES OF THE COMPANIES ASSOCIATED TO "RAFIROM" S.A.

- Trading activities in the field of supply and distribution of crude oil, petroleum and petrochemical products.
- Production of olefins, aromatics, polymers, elastomers and basic petrochemical products
- Research-engineering in the field of crude oil processing and petrochemistry
- Maintenance-repair in the refining and petrochemical industry
- Production of lube oil additives and corrosion inhibitors
- Crude oil processing in refineries
- Production of catalysts

COOPERATION OPPORTUNITIES IN ROMANIA

The companies associated to "RAFIROM" S.A.. Holding offer the following cooperation opportunities to the possible partners:

- Building of distribution stations for liquid fuels, including LPG.
- Import of Know-how, technologies, licences, equipment etc.
- Setting up of joint ventures with foreign partners
- Modernization and revamping of existing plants
- Technical-economic expert appraisements

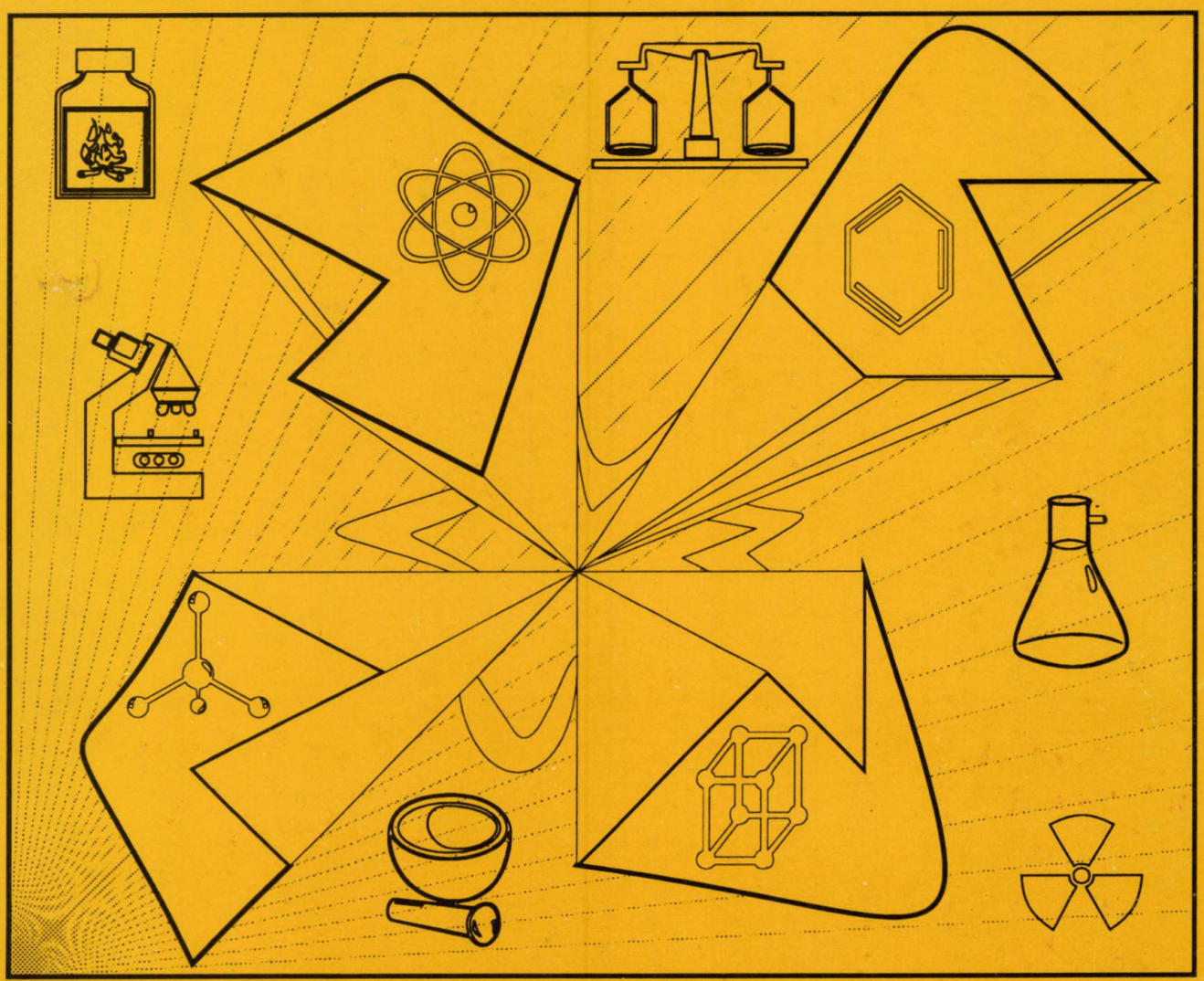
1994 JUN 30

70039 BUCHAREST, 202 A SPL. INDEPENDENŢEI, SECT. 6
ROMÂNIA
Tel: 401-6377320, Telex 11133 rafir r, Fax: 401-3124991
Registered CCI J/40/5755/1991

E 1446

CHIMINFORMDATA

iunie 1994, vol 45
Chem. Abs.
RCBUAU 45(6) - 1994
ISSN 0034 - 7752



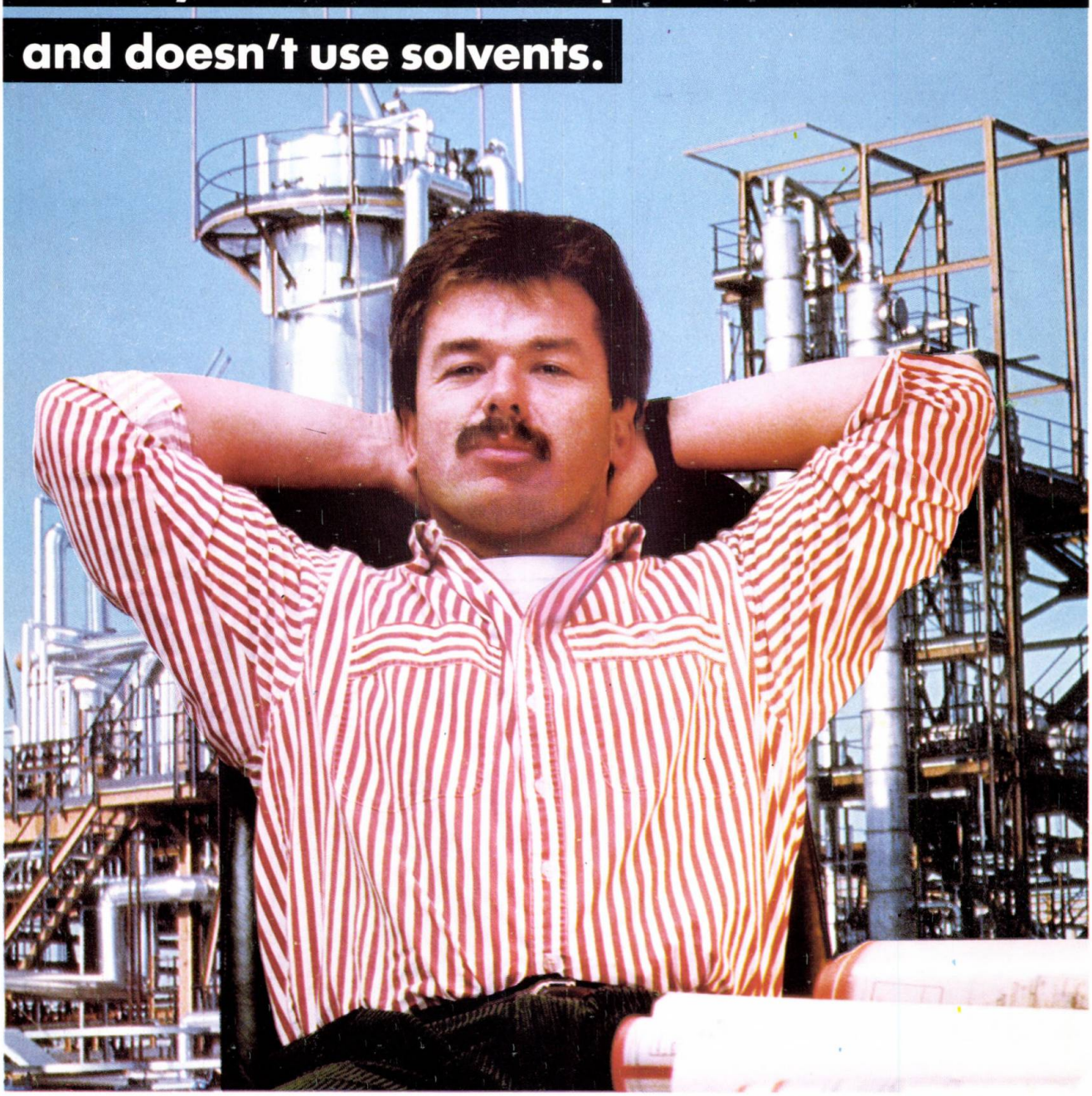
CHIMIE
PETROCHIMIE
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
INGINERIE CHIMICA
DIN ISTORIA CHIMIEI
PROTECTIA MEDIULUI
MARKETING-MANAGEMENT

6 '94

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

Our Crystallization Plant just runs and runs...
and doesn't use solvents.



You can purify organics to ppm levels using Sulzer Chemtech's Fractional Crystallization Process. Without solvents and without crystal slurries. More than twenty industrial plants are operating round the clock, reliably and efficiently. Emission free and troublefree. There is no scale up risk with this Process. With one drum of feed we can run pilot tests to determine capital and operating costs. Or, if you need tonnage samples, you can rent our mobile demonstration plant. Just let it run while you test market ultra pure product. Sulzer Chemtech designs and builds crystallization plants worldwide.

SULZER CHEMTECH

Fractional Crystallization

Sulzer Chemtech Ltd, P.O. Box, CH-9470 Buchs, Switzerland, Phone (...41)81-756 03 11, Fax (...41)81-756 40 12

For further information please contact:
Sulzer Bucuresti, Bd. G-ral Averescu Nr. 12, Bloc 80A, Scara B, Et. III, Ap. 35, Sector 1, R-71316 Bucuresti
Phone 01/312 97 01, Fax 01/312 95 82

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

iunie 1994
vol. 45, pag. 447-526
Chem. Abs.:
RCBUAU 45 (6) 447-526 (1994)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

6

I. PONORAN, L. PAPAHAGI şi V. PĂRĂUŞANU	451-454	Influenţa naturii catalizatorului asupra oxidării *n*-alcanilor în fază lichidă cu oxigen molecular
F. AVRAMESCU	455-458	Activitatea catalizatorului P_2O_5-SiO_2 cu compoziţie echimoleculară în reacţia de descompunere a 4,4'-dimetil-1,3-metadioxanului la izopren. IV.
D. OANA şi C. BOERIU	459-462	Obţinerea L-fenilalaninei. II.
I. MIHALCEA, S. JIPA, T. SETNESCU, R. SETNESCU şi D.DINCĂ	463-467	Determinarea constantelor cinetice ale unor reacţii radicalice la D-glucoză prin metoda lioluminescenţei
V. DALEA, S. MÂŞU şi V. COCHECI	468-473	Membrane lichide pe suport I. Aspecte teoretice
I. AVRAM, I. CRISTESCU şi M. PECULEA	474-476	Determinarea capacităţii de adsorbţie a azotului din hidrogen pe cărbune activ la temperatura de 45K
M. CONTINEANU	477-481	Studiul speciilor radicalice formate la radioliza $SrSeO_3$ policristalin
A. WOINAROSCHY şi M. MIHAI	482-492	Simularea dinamică cu ajutorul modelelor neurale
A. DOBROVICESCU şi V. RADCENCO	493-500	Analiza funcţionării reale a instalaţiei criogenice de refrigerare prin laminare cu prerăcire pe baza generării minime de entropie
E. HOPÎRTEAN şi F. KORMOS	501-503	Determinarea potenţiometrică a unor produse farmaceutice cu caracter slab acid
E.M. PICĂ şi M. ZUBAC	504-507	Suport software pentru compararea difuziei cilindrice cu difuzia lineară în procesul electroreducerii cronopotenţiometrice a oxigenului
E. CHIRILĂ şi V. MAGEARU	508-510	Determinarea conţinutului de S^{2-} în apele poluate prin spectrometrie de absorbţie moleculară cu paraaminodimetilanilină
M. PLENICEANU şi N. MUREŞAN	511-514	Combinaţii complexe înrudite prin reacţii cu transfer de electroni. Complecşi metalici de Cu(II) şi Ni(II) cu 5-hidroxi-6-mercapto-7,8-benzofenazina

Biotehnologie 515 • Brevete 462, 476, 507 • Conjunctură economică 523 • Cronică 481 • Documentare 525 • Informaţii tehnico-ştiinţifice 521

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

CONTENTS

I. PONORAN, L. PAPAHAGI, V. PĂRĂUȘANU
Catalyst Nature Influence upon Liquid-Phase n-Alkanes Oxydation with Molecular Oxygen 451

F. AVRAMESCU
Equimolecular Composition P_2O_5-SiO_2 Catalyst Activity in the 4-4'-Dimethyl-1,3-Metadioxane Decomposition Reaction to Isoprene.IV 455

D. OANA, C. BOERIU
L-Phenyl Alanine Production.II. 459

I. MIHALCEA, S. JIPA, T. SETNESCU, R. SETNESCU, D. DINCA
Kinetic Constants Determination of Some Radicals Reactions to D-Glucose, by the Lyoluminiscence Method 463

V. DALEA, S. MÎȘU, V. COCHECI
Liquid Membranes on Support 468

I. AVRAM, I. CRISTESCU, M. PECULEA
Adsorption Capacity Determination for the Oxygen in the Hydrogen, on Active Carbon, at 45 K Temperature 474

M. CONTINEANU
A Study of Radical Species Formed during Polycrystalline $SrSeO_3$ Radiolysis 477

A. WOINÀROSCHY, M. MIHAI
Dymanic Simulation by Neural Models 482

A. DOBROVICESCU, V. RADCENCO
Real Operation Analysis of a Cryogenic Refrigeration Installation by Pre-Cooling Lamination Based on the Minimum Entropy Generation 493

E. HOPÎRTEAN, F. KORMOS
Potentiometric Determination of Some Weakly Acid Pharmaceuticals 501

E.M. PICĂ, M. ZUBAC
Software Support for Comparing the Cylindrical Diffusion with the Lineary One, in the Oxygen Chronopotentiometric Electroreduction Process 504

E. CHIRILĂ, V. MAGEARU
S^{2-} Content Determination in Polluted Waters, by Molecular Adsorption Spectrometry with Parasaminodimethylaniline 508

M. PLENICEANU, M. MUREȘAN
Complex combinations Related by Electron Transfer Reactions. Cu(II) and Ni(II) Metallic Complexes with 5-Hydroxy-6-Mercapto-7,8-Benzo-Phenazine 511

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

I. PONORAN, L. PAPAHAGI, V. PĂRĂUȘANU
Influence de la nature du catalyseur sur l'oxydation des n-alcanes en phase liquide à oxygène moléculaire 451

F. AVRAMESCU
Activité du catalyseur P_2O_5 - SiO_2 à composition équimoléculaire dans la réaction de décomposition du 4,4-diméthyle-1,3-méthadioxane à l'izoprène.IV. 455

D. OANA, C. BOERIU
Obtention de la L-phénylalanine.II. 459

I. MIHALCEA, S. JIPA, T. SETNESCU, R. SETNESCU, D. DINCA
Détermination des constantes cinétiques de quelques réactions radicaliques à D-glucose par la méthode de la lioluminiscence 463

V. DALEA, S. MÎȘU, V. COCHECI
Membranes liquides sur support 468

I. AVRAM, I. CRISTESCU, M. PECULEA
Détermination de la capacité d'adsorbtion de l'azote de l'hydrogène sur charbon actif, à température de 45K 474

M. CONTINEANU
Etude des espèces radicaliques formées à la radiolyse $SrSeO_3$ polycristalline 477

A. WOINAROSCHY, M. MIHAI
Simulation dynamique à l'aide des modèles neurals 482

A. DOBROVICESCU, V. RADCENCO
Analyse du fonctionnement réel de l'installation cryogéniquese de réfrigération par lamination à préréfroidissement à base de la génération minimale d'entropie 493

E. HOPÎRTEAN, F. KORMOS
Détermination potentiométrique de quelques produits pharmaceutique à caractère faible acide 501

E.M. PICĂ, M. ZUBAC
Support software par la comparaison de la diffusion cylindrique avec la diffusion linéaire au processus d'électroréduction chronopotentiométrique de l'oxygène 504

E. CHIRILĂ, V. MAGEARU
Détermination du contenu de S^{2-} aux eaux pollués par spéctrometrie d'absorbtion moléculaire à paraaminodiméthylaniline 508

M. PLENICEANU, M. MUREŞAN
Combinations complexes apparentées par réactions à transfert d'électrones. Complexes métalliques de Cu(II) et Ni(II) à 5-hydroxy-6-mercapto-7,8-phénazine 511

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitees a s`addresser a:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

I. PONORAN, L. PAPAHAGI, V. PĂRĂUŞANU
Einfluss der Natur des Katalysators auf die Oxydation der n-Alkane in flüssiger Phase mit molekulärem Sauerstoff 451

F. AVRAMESCU
Aktivität des P_2O_5-SiO_2-Katalysators mit äquimolekularer Zusammensetzung in der Zersetzungsreaktion des 4,4'-Dimethyl-1,3-Methadioxans zu Isopropen.IV. 455

D. OANA, C. BOERIU
Erhaltung des L-Phenylalanins.II. 459

I. MIHALCEA, S. JIPA, T. SETNESCU, R. SETNESCU, D. DINCA
Ermittelung der kinetischen Konstanten einiger radikalischen Reaktionen bei der D-Glukose anhand der Methode der Lioluminiszenz 463

V. DALEA, S. MÎŞU, V. COCHECI
Flüssige Membranen auf Träger 468

I. AVRAM, I. CRISTESCU, M. PECULEA
Ermittelung der Absorbtionsfähigkeit des Stickstoffs aus Wasserstoff auf Aktivkohle bei einer Temperatur von 45K 474

M. CONTINEANU
Studium betreffend die radikalischen Arten, welche bei der Radiolyse des polykristallartigen $SrSeO_3$ entstehen

A. WOINAROSCHY, M. MIHAI
Dynamische Symulation nit Hilfe der neuralen Modelle 482

A. DOBROVICESCU, V. RADCENCO
Analyse betreffend den reelen Lauf der Kriogenischen Analge zur Kühlung durch Walzen mit Vorkühlung auf Grund der minimalen Generierung der Entropie 493

E. HOPÎRTEAN, F. KORMOS 501
Potentiometrische Bestimmung einiger pharmazeutischer Produkte mit schwach-sauerem Charakter

E.M. PICĂ, M. ZUBAC
Softwareunterlage zum Vergleich der zylindrischen Diffusion mit der linearen Diffusion im Prozess der

chronopotentiometrischen Reduktion des Sauerstoffs 504

E. CHIRILĂ, V. MAGEARU
Ermittelung des Gehalts an S^{2-} in den verunreinigten Gewässern durch Molekülabsorbionsspektrometrie mit Paraaminodimethylanilin 508

M. PLENICEANU, M. MUREŞAN
Komplexe Verbindungen welche, durch Reaktionen mit Elektronentübertragung anverwandt sind. Metallische Komplexverbindungen von Cu(II) und Ni(II) mit 5-Hydroxy-6-Merkapto-7.8-Benzo-Phenazyn 511

Zwecs Kontaktaufnahme mit dem Verfassern, wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

И. ПОНОРАН, Л. ПАПАХАДЖИ, В.ПЭРЭУШАНУ
Влияние природы катализатора на окислении н-алканов в жидкой фазе с молекулярным кислородом. 451

Ф. АВРАМЕСКУ
Активность каталтзатора P_2O_5 - SiO_2 с эквимолекудярным составом в реакции разложения 4,4′ - диметил-1,3 - метадиоксана, на изопрен IV. 455

Д. ОАНА, К. БОЕРИУ
Получение Л-фенилаланина II. 459

И. МИХАЛЧЕА, С. ЖИПА, Т. СЕТНЕСКУ, Р. СЕТНЕСКУ, Д. ДИНКЭ
Определение кинетических константах некоторых радикальных реакции в случае Д-глюкозы с помощью биолюминисценции. 463

В. ДАЛЕА, С. МЫШУ, В. КОКЕЧИ
Жидкостные мембраны на водержке. 468

И. АВРАМ, И. КРИСТЕСКУ, М. ПЕКУЛЕА
Определение адсорбционной способности азота из водорода,на активном угле, при температуре 45К. 474

М. КОНТИНЕАНУ
Исследование радикальных разновидностей образованных при радиолизе поликристаличного $SrSeO_3$. 477

А. ВОЙНАРОСКЙ, М. МИХАЙ
Динамическое моделирование с помощью нейральных моделей. 482

А. ДОБРОВИЧЕСКУ, В. РАДЧЕНКО
Анализ реального функционирования криогенной установки охлаждения,путём прокатка с переохлаждением,посредством минимального генерирования энтропии. 493

Е. ХОПЫРТЕАН, Ф. КОРМОС
Потенциометрическое определение некоторых фармацевтических продуктов с слабым кислотным характером. 501

Е. М. ПИКЭ, М. ЗУБАК
Суппорт software для сравнения цилиндрической диффузии с линейной диффузней в процессе хронопотенциометрической электроредуцирования кислорода. 504

Е. КИРИЛЭ, В. МАДЖЕАРУ
Определение содержании S^{2-} из загрязнённых вод, путём абсорбции молекулярной спектрометрии с парааминодиметиланилиной. 508

М. ПЛЕНИЧЕАНУ, Н. МУРЕШАН
Сложные налоги близкие по реакции с электронным переносом. Металические комплексн Cu (II) и Ni (II) с 5-гидрокси-6-меркапто-7,8-бензо-феназиной. 511

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

ILEANA PONORAN
LAMBRACHE PAPAHAGI
VICTOR PĂRĂUȘANU

Influența naturii catalizatorului asupra oxidării *n* - alcanilor în fază lichidă cu oxigen molecular

CZ: 547. 217. 1/.9

The oxydation of n-dodecane in the presence of Cu and Sn choline, of Cu, Sn and Ce choline and Co cysteine, in liquid phase and with molecular oxygen was studied, following up these catalysts influence upon the reaction initiation as well as the acids and peroxides accumulation, function of the time.

The oxydation acids chromatography was performed in order to establish the nature of the acids thus formed.

Datele de literatură referitoare la procesul oxidării *n*- alcanilor la acizi grași, sintetici, în prezența unor catalizatori monometalici (stearați, naftenați sau palmitați de Mn, Co, Ni, Cr etc.) [1-6] sau polimetalici constituiți din săruri ale unor metale cu valență variabilă sau din săruri ale acestor metale și cele ale unor metale alcaline (Na, K, Rb, Cs,Li) [7-8], au fost prezentate într-o lucrare anterioară.

În lucrarea de față se studiază influența unor catalizatori diferiți ca natură de cei menționați anterior și anume, o serie de combinații complexe (colină de Cu și Sn, colină de Cu, Sn și Ce, cisteină de Co), asupra oxidării în fază lichidă cu oxigen molecular a *n*- dodecanului. Catalizatorii au fost sintetizați de Maria Brezeanu și colaboratorii.

Partea experimentală

Oxidarea *n*- dodecanului în prezența catalizatorilor complecși în raport de 0,1 moli catalizator la 100 moli *n*-dodecan s-a realizat la temperatura de 140°C [5], utilizând un debit de oxigen de 5 l/h timp de 3 h.

S-a utilizat un reactor de formă cilindrică, confecționat din sticlă, încălzit electric [6].

Pentru a stabili modul în care se realizează acumularea compușilor peroxidici și acizilor, masei de reacție i s-a determinat indicele de peroxid și cel de aciditate la intervale de 30 de min. Alți produși de oxidare (esteri, alcooli, cetone) au fost precizați prin analiza masei de reacție la sfârșitul procesului. In vederea determinării locului în care are loc ruperea catenei *n*-alcanilor sub acțiunea oxigenului s-a determinat cromatografic compoziția amestecului de acizi monocarboxilici, care se formează în procesul de oxidare. Pentru ca acizii monocarboxilici să nu sufere degradări oxidative, s-a lucrat la conversii mici de aproximativ 30%.

Rezultate și discuții

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 1-4 și graficele din figurile 1-5.

Din compararea valorilor privind acumularea acizilor carboxilici (tabelul 1, fig.1) se constată că la același timp de oxidare concentrația acizilor scade în ordinea: colină de Cu, Sn și Ce, colină de Cu, și Sn cisteină de Co.

Determinările experimentale pun în evidență pentru prima dată influența anionului de compensare asupra efectului catalitic al ionilor metalelor tranziționale.

Conf. dr.ing. ILEANA PONORAN și prof.dr.ing. VICTOR PĂRĂUȘANU, Academia de Studii Economice. Facultatea de Management, dr. ing. LAMBRACHE PAPAHAGI, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială

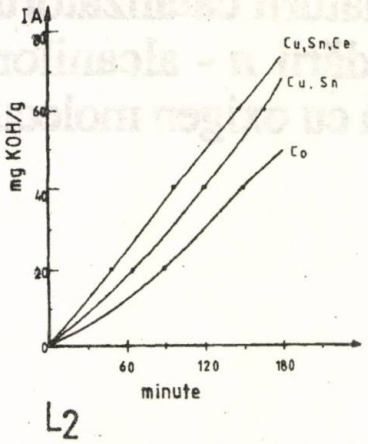


Fig.1. Acumularea acidității la oxidarea *n*-dodecanului în prezența colinei de Cu și Sn, colinei de Cu, Sn și Ce și cisteinei de Co

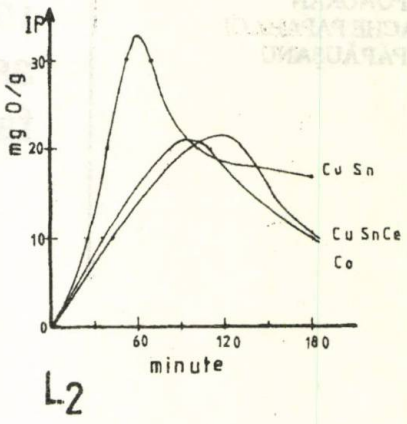


Fig. 2. Variația indicelui de peroxid la oxidarea *n*-dodecanului în prezența colinei de Cu și Sn, colinei de Cu,Sn și Ce și cisteinei de Co

Tabelul 1

VARIAȚIA INDICELUI DE ACIDITATE (mg KOH/g) LA OXIDAREA n-DODECANULUI ÎN PREZENȚA UNOR CATALIZATORI COMPLECȘI

Catalizator	Timp de oxidare, min					
	30	60	90	120	150	180
Colină de Cu și Sn	7,71	20,55	31,54	45,50	51,12	67,72
Colină de Cu, Sn și Ce	12,40	29,48	37,50	50,8	61,20	72,41
Cisteină de Co	5,07	12,50	20,28	29,50	40,02	46,50

În cazul stearaților și naftenaților activitatea catalitică crește în seria Sn, Cu, Co, în timp ce la utilizarea catalizatorilor complecși, ordinea se inversează.

În tabelul 2 și figura 2 sunt prezentate date referitoare la acumularea compușilor peroxidici. Se constată că timpul, la care se atinge o concentrație maximă de peroxizi, depinde de tipul catalizatorului utilizat.

Toți catalizatorii studiați, așa cum o atestă datele prezentate în tabelul 3, duc la acumularea unor cantități mari de esteri.

Tabelul 2

VARIAȚIA INDICELUI DE PEROXID (mg O/g) LA OXIDAREA n-DODECANULUI ÎN PREZENȚA UNOR CATALIZATORI COMPLECȘI

Catalizator	Timp de oxidare, min					
	30	60	90	120	150	180
Colină de Cu și Sn	11,40	33,10	20,22	18,32	17,20	16,80
Colină de Cu, Sn și Ce	6,20	14,62	18,30	21,90	15,28	10,30
Cisteină de Co	8,22	15,42	21,08	18,12	14,80	9,78

Tabelul 3

VALORILE ANALIZELOR FINALE ALE MASEI DE REACȚIE

Catalizator	I.A., mg KOH/g	I.S., mg KOH/g	I.E., mg KOH/g	I.CO, mgO/g	I.OH, mh KOH/g	IA/IE
Colină de Cu și Sn	62,72	195,71	132,99	13,25	9,40	0,471
Colină de Cu, Sn și Ce	72,41	197,25	124,84	7,34	5,63	0,58
Cisteină de Co	46,50	162,54	116,04	19,88	15,12	0,40

Langenbeck şi Pritzkow [9] arată că produşii primari ai proceselor de oxidare a alcanilor sunt hidroperoxizii.

Aceştia se pot descompune în două moduri diferite, ducând la cetone (preferenţial) sau la alcooli secundari.

Reacţiile primare sunt urmate de procese succesive: cetonele prin intermediul hidroperoxizilor se transformă în acizi şi aldehide, în timp ce alcoolii prin interacţiunea cu acizii conduc la esteri. Pornind de la aceste constatări se presupune că toţi catalizatorii complecşi testaţi favorizează reacţia de descompunere a hidroperoxizilor la alcooli secundari, fapt ce explică procentul mare de esteri în amestecul de reacţie.

Compuşii carbonilici şi cei hidroxilici apar în cantitatea cea mai mică în cazul colinei de Cu,Sn şi Ce.

Acizii monocarboxilici rezultaţi în urma oxidării au fost separaţi din masa de reacţie şi compoziţia amestecurilor , în cazul fiecărui catalizator, a fost determinată prin cromatografie de gaze cu ajutorul unui aparat Carlo Erba (tabelul 4 şi fig. 3-5)

Tabelul 4

COMPOZIŢIA (% molare) ACIZILOR MONOCARBOXILICI REZULTAŢI LA OXIDAREA n-DODECANULUI ÎN PREZENŢA UNOR CATALIZATORI COMPLECŞI

Catalizator	Nr. atomi de C în molecula acidului										
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Colină de Cu şi Sn	4,28	4,88	5,16	6,98	11,78	21,12	22,37	15,52	4,85	0,87	2,19
Colină de Cu, Sn şi Ce	4,11	5,10	5,81	6,38	10,11	22,31	23,57	14,41	5,16	0,53	2,51
Cisteină de Co	3,75	4,68	6,20	6,72	12,60	24,26	19,40	13,28	5,10	1,12	2,89

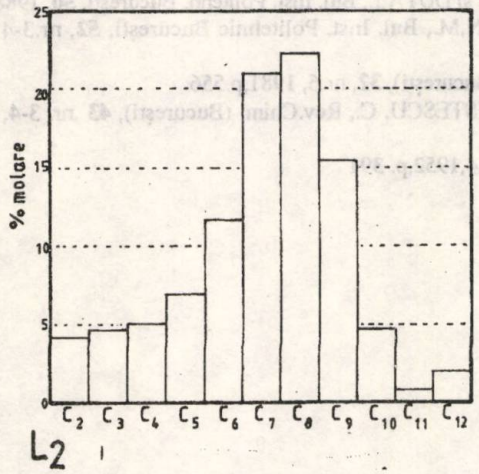


Fig.3. Repartiţia acizilor obţinuţi la oxidarea *n*-dodecanului în prezenţa colinei de Cu şi Sn

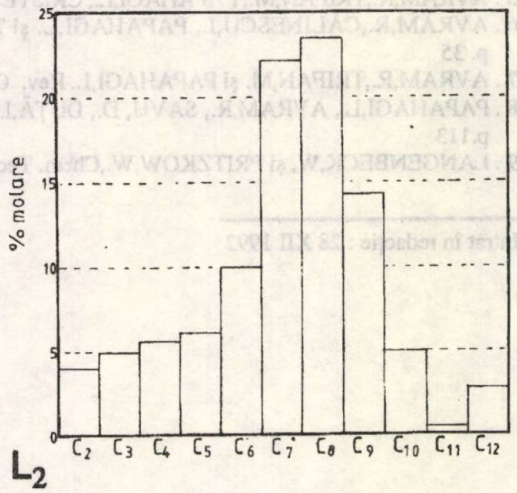


Fig.4. Repartiţia acizilor obţinuţi la oxidarea *n*-dodecanului în prezenţa colinei de Cu, Sn şi Ce

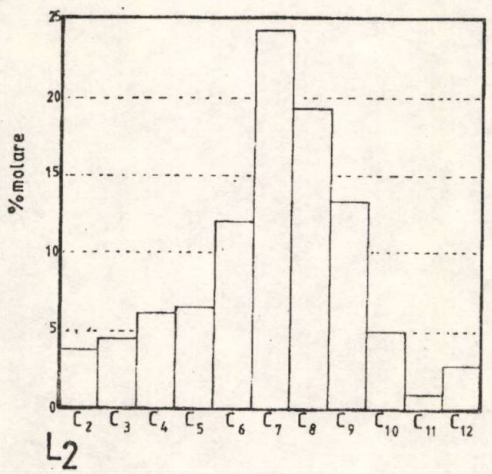


Fig.5. Repartiţia acizilor obţinuţi la oxidarea *n*-dodecanului în prezenţa cisteinei de Co

Pe baza acestor rezultate, s-a încercat să se stabilească locul de atac al oxigenului asupra catenei *n*-dodecanului. Se constată că acizii cu 6,7,8, şi 9 atomi de carbon în moleculă se obţin în cantitatea cea mai mare, atacul oxigenului deplasându-se spre capătul catenei în comparaţie cu catalizatorii folosiţi uzual la oxidarea *n*- alcanilor. Acest fapt poate fi explicat prin interacţia anionului de compensare cu "ghemul" reprezentat de molecula alcanului, care duce probabil la modificări conformaţionale ale substratului, ce fac mai accesibile poziţiile marginale în raport cu cele centrale.

Concluzii

a . Utilizarea catalizatorilor complecşi pe bază de metale tranziţionale la oxidarea *n*-alcanilor conduce preferenţial la esteri. Datele sunt în concordanţă cu constatările lui Langenbeck şi Pritzkow, punând în evidenţă ponderea mare a interacţiilor produşilor primari ai oxidării.

b . Procesul de oxidare este catalizat de ioni metalici, dar sub aspectul selectivităţii el este controlat de anionii de compensare din catalizator, aceştia influenţând poziţia de atac asupra substratului, precum şi eficienţa catalizatorului.

c . În sistemul studiat, efectul catalitic creşte în seria Co,Cu,Sn spre deosebire de procesele clasice în cazul cărora ordinea este inversă.

d . Atacul marginal al oxigenului în prezenţa catalizatorilor complecşi poate fi corelat cu modificări conformaţionale şi de configuraţie ale substratului sub influenţa anionului de compensare prezent în catalizatorul, ce conţine ioni de metale tranziţionale.

Bibliografie

1 . GALIMOV, R.A. KUZNEŢOVA,I.M. şi LEBEDEVA,N.M.,Zh.Prikl. Khim,**60**,nr. 3,1987,p.673
2 . MORGENOV,A.N. şi BIBICEV,V.M., Neftepererab. Neftekhim,**11**,1987,p.18
3 . LEIBNITZ,E.,J.Prakt.Chem, **41**,nr.6,1986,p.145
4 . GALIMOV,R.A.,KUZNEŢOVA,I.M., LATIPOV,R.S. şi LEBEDEVA,N.M.,Zh. Prikl.Khim , **61** ,nr.1,1988, p.182
5 . AVRAM,R.,TRIFAN,M., PAPAHAGI,L., CRISTESCU,C. şi DUŢĂ,I., Bul. Inst. Politehn. Bucureşti, **50**, 1988,p. 25
6 . AVRAM,R.,CĂLINESCU,I., PAPAHAGI,L. şi TRIFAN,M., Bul. Inst. Politehnic Bucureşti, **52**, nr.3-4,1990, p. 35
7 . AVRAM,R.,TRIFAN,M. şi PAPAHAGI,L. Rev. Chim (Bucureşti), **32**, nr.6, 1981,p.556
8 . PAPAHAGI,L., AVRAM,R., SAVU, D., DUŢĂ,I. şi CRISTESCU, C., Rev.Chim. (Bucureşti), **43** ,nr. 3-4, 1992, p.113
9 . LANGENBECK,W, şi PRITZKOW,W.,Chem. Techn.,nr. 4,1952,p. 391

Intrat în redacţie : 28 XII 1992

FLORENTINA AVRAMESCU

Activitatea catalizatorului P_2O_5-SiO_2 cu compoziţie echimoleculară în reacţia de descompunere a 4,4'-dimetil-1,3-metadioxanului la izopren. IV

CZ: 541. 128:547. 315. 2

The activity of P_2O_5 - SiO_2 catalyst by equimolecular composition, P_2O_5 / SiO_2 = 1,0 molar ratio, activated by calcination at 800°C for 10 hours, was presented as function of operation parameters, in the decomposition reaction of 4,4'-dimethyl-1,3-dioxane to isoprene. In the established reaction conditions the yield of isoprene is 82,5% moles and the selectivity 84 % moles.

Catalizatorii de tip P_2O_5 - SiO_2 prelucraţi la temperaturi ridicate sunt activi şi selectivi în reacţia de descompunere a 4,4'- dimetil -1,3-metadioxanului (DMD) la izopren.

Într-o lucrare anterioară [1] s-a studiat activitatea unor sisteme catalitice de silicofosfaţi, obţinute din hidrosol de silice şi acid fosforic, urmărind influenţa compoziţiei catalizatorilor şi a condiţiilor de activare prin tratament termic. Catalizatorul P_2O_5 - SiO_2 cu compoziţie echimoleculară (raport molar P_2O_5/SiO_2 = 1,0) şi calcinat la temperatura de 800°C timp de 10h , care a prezentat date mai bune de activitate, a fost studiat în continuare pentru a urmări influenţa parametrilor operaţionali asupra randamentului şi a selectivităţii.

Partea experimentală, ce cuprinde prapararea catalizatorului, efectuarea reacţiei de descompunere a DMD şi analiza produşilor de reacţie, a fost prezentată în lucrările anterioare.[1,2].

Rezultate experimentale şi discuţii

S-a urmărit variaţia activităţii catalizatorului cu compoziţia exprimată în raport molar P_2O_5 /SiO_2 =1,0 activat prin calcinare la T_c= 800°C/10h, funcţie de durata reacţiei, temperatură de reacţie, viteză volumară,raport volumar DMD/H_2O. S-au analizat gravimetric depunerile de cocs pe catalizator şi de asemenea s-a urmărit influenţa regenerării asupra activităţii catalizatorului în sinteza izoprenului.

Având în vedere durata unei reacţii în procesul industrial pe catalizatorul de fosfat de calciu (KDV) de 3 h, s-a urmărit influenţa timpului de reacţie asupra activităţii, în aceleaşi condiţii de reacţie.

Din figura 1 se vede variaţia randamentului în izopren şi a selectivităţii, care scad odată cu creşterea duratei de reacţie de la 1 la 4h (randamentul scade de la 86,40 la 76% moli, respectiv, iar selectivitatea de la 87,80 la 77,80 % moli).

În figura 2 este prezentată variaţia activităţii în raport cu viteza volumară. Se observă o scădere a conversiei odată cu creşterea vitezei volumare, V_v, de la 0,6 la 1,0 h^{-1}. Randamentul în izopren şi selectivitatea prezintă valori maxime în zona V_v = 0,7 - 0,8 h^{-1}.

S-a urmărit activitatea catalizatorului funcţie de temperatura de reacţie în domeniul 180-260°C, menţinând ceilalţi parametri constanţi, pentru o durată a reacţiei de descompunere a DMD de 3 h.

Din figura 3 se constată o creştere a activităţii de la 180° la 200-220°C, unde apar valori maxime ale randamentului şi selectivităţii, după care activitatea scade cu creşterea temperaturii de reacţie. Conversia DMD are valori mari în general şi creşte cu temperatura până la 200 °C, după care variaţia este mai mică.

Odată cu creşterea temperaturii au loc reacţii secundare cu formare de produşi grei şi totodată creşterea temperaturii favorizează reacţia de scindare a DMD la izobutenă în defavoarea izoprenului.

Dr.chim. FLORENTINA AVRAMESCU,Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie

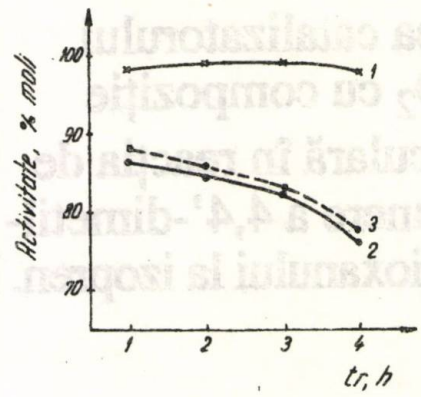


Fig. 1. Variația activității cu timpul de reacție
$T_r = 200°C$, $V_v = 0,7\ h^{-1}$,
R.vol. DMD/H_2O = 1/2,4
1 - conversia DMD; *2* - randament în izopren;
3 - selectivitate

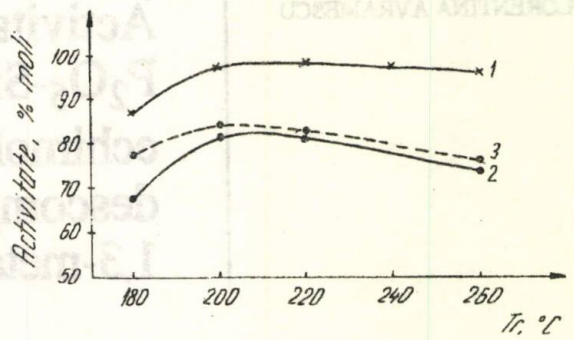


Fig.3. Variația activității cu temperatura de reacție
$V_v = 0,7\ h^{-1}$, $t_r = 3$ h
1-conversia DMD; *2*- randament în izopren;
3 - selectivitate

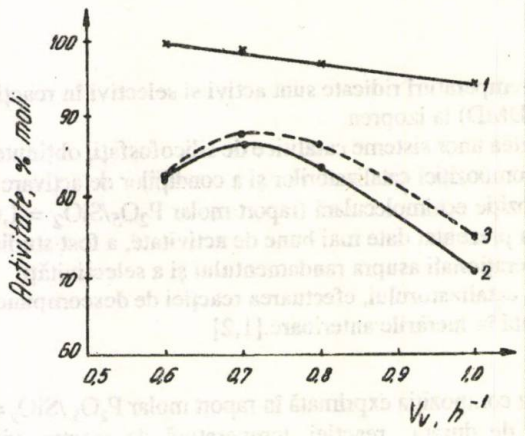


Fig.2. Influența vitezei volumare asupra activității
$T_r = 200°C$, $t_r = 1$h
1- conversia DMD; *2*- randament în izopren; *3*-selectivitate

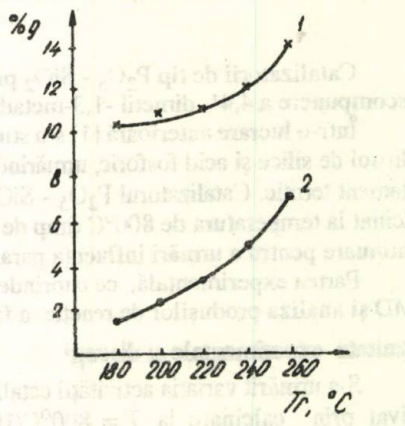


Fig.4. Influența temperaturii de reacție asupra formării produșilor secundari; $V_v = 0,7\ h^{-1}$; $t_r = 3$h
1- ΣP_s ; *2* - izobutenă

În figura 4 se prezintă influența temperaturii de reacție asupra formării produșilor secundari considerați că sumă de produși, ΣP_s, din datele de distribuție cromatografică; este reprezentată separat pe figură variația izobutenei cu temperatura.

Se constată o creștere a produșilor secundari de la 10 la aproximativ 14% g și a izobutenei de la 1,5 la 7,0 % g, odată cu creșterea temperaturii de reacție de la 180° la 260°C

S-a urmărit influența temperaturii de reacție și pentru o durată mai mare de reacție și anume 4h, în aceleași condiții de reacție ,rezultatele fiind prezentate în figura 5.

Se constată aceeași variație, cu o activitate maximă la 200°C, după care scade cu temperatura, valorile randamentului și selectivității fiind mai mici față de cele obținute după 3 h de reacție. Variația produșilor secundari cu temperatura este prezentată în figura 6.

Datele de analiză a cocsului depus pe catalizator, care s-a efectuat gravimetric, funcție de temperatura de reacție sunt prezentate în tabelul 1, comparativ cu datele de activitate, de unde se constată o scădere a procentului de cocs cu creșterea temperaturii.

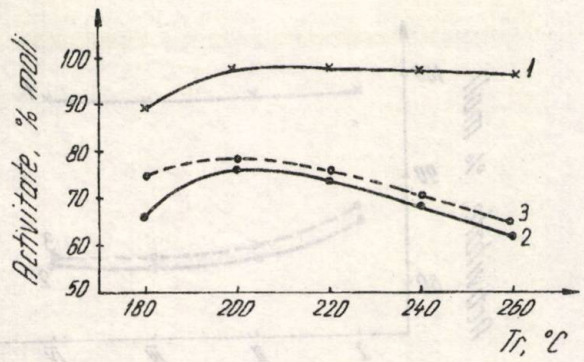


Fig.5. Variația activității cu temperatura de reacție
V_v= 0,7 h^{-1}, t_r=4 h
1-conversia DMD; *2*- randament în izopren;
3 - selectivitate

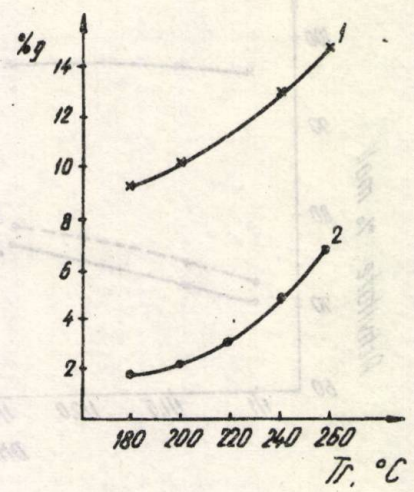


Fig.6. Influența temperaturii de reacție asupra formării produșilor secundari
V_v = 0,7 h^{-1}; t_r = 4h; *1*- ΣP_s ; *2* - izobutenă

Tabelul 1

INFLUENȚA TEMPERATURII DE REACȚIE ASUPRA ACTIVITĂȚII ȘI A DEPUNERILOR DE COCS PE CATALIZATORUL P_2O_5-SiO_2
(R.m. = 1; T_c = 800°C/10 h)
V_v = 0,7 h^{-1}; R.vol. DMD/H_2O = 1/2,4; t_r = 3 h

Nr. crt.	T_r °C	*R**, % moli	Conversie, % moli	Selectivitate, % moli	Cocs, % g
1	200	82,43	98,35	83,81	10,10
2	240	77,43	97,41	79,48	5,65
3	260	74,29	96,28	77,16	3,34

*R** - randament în izopren

Acest fapt se poate datora favorizării reacției secundare cu formare de izobutenă (fig. 4,6); de asemenea se pare că are loc o dezactivare mai rapidă a catalizatorului cu temperatura de reacție, explicată pe seama eliminării acidității libere de pe suprafața catalizatorului, având în vedere cantitatea mare de apă introdusă în reacție.

În acest sens, s-a urmărit în continuare modificarea raportului volumar DMD/H_2O și influența asupra activității și a cocsării catalizatorului, pentru reacția de descompunere a DMD la temperatura de 240°C. Rezultatele sunt prezentate în figura 7, de unde se constată o creștere a randamentului și a selectivității de la raportul 1/1 la 1/2,4, așa cum era de așteptat, având în vedere rolul aburului în proces. De asemenea s-a constatat că procentul de cocs depus pe catalizator nu variază sensibil pentru cele trei rapoarte studiate.

S-a urmărit de asemenea, comportarea catallizatorului după regenerare, efectuând patru cicluri reacție – regenerare(o oră reacție și 30 min. regenerare). Regenerarea s-a efectuat la 500°C în curent de aer (20 l aer/h) și în prezența aburului la debitul de reacție.

Rezultatele sunt prezentate în diagrama convențională din figura 8, de unde se observă o variație mică a conversiei DMD și o scădere a randamentului în izopren (de la 86,5 la 82 % moli) și a selectivității după primul ciclu, după care activitatea catalizatorului se menține practic constantă după celelalte trei cicluri, atât în ceea ce privește randamentul, cât și selectivitatea.

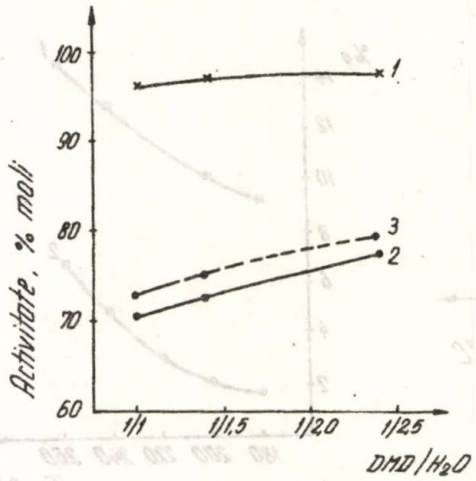


Fig.7. Influența raportului DMD/H_2O asupra selectivității
$T_r = 240$ °C, $V_v = 0,7\ h^{-1}$, $t_r = 3$ h
1- conversia DMD; *2*- randament în izopren; *3*- selectivitate

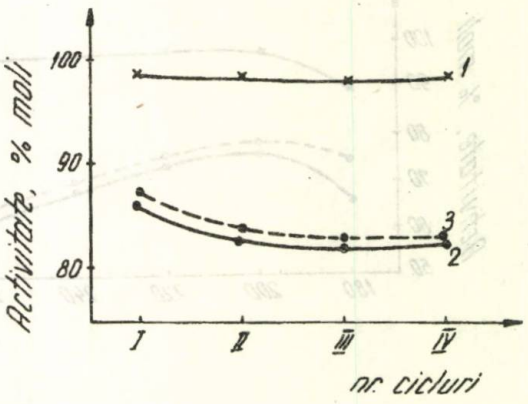


Fig.8. Diagramă convențională - activitatea catalizatorului P_2O_5 - SiO_2 funcție de numărul de cicluri reacție - regenerare
$T_r = 200$°C, $V_v = 0,7\ h^{-1}$, R.vol. $DMD/H_2O = 1/2,4$
1-conversia DMD; *2*- randament în izopren ; *3* - selectivitate

Concluzii

Catalizatorii de tip P_2O_5 - SiO_2 activați termic la temperatură ridicată și timp îndelungat (800°C/10 h) s-au dovedit a fi activi în reacția de descompunere a DMD la izopren.

Funcție de compoziția catalizatorului și a condițiilor de activare se pot stabili parametrii operaționali corespunzători unei activități optime cu depuneri minime de cocs.

Sistemul catalitic P_2O_5-SiO_2 s-a dovedit a fi regenerabil, menținând o bună activitate după patru cicluri reacție-regenerare.

Bibliografie

1. AVRAMESCU,F., BĂRBULESCU,V. și NICOLESCU,I.V., Rev.Chim.(București), **45**,nr.4,1994,p.314
2. ȘERBAN, O., AVRAMESCU,F., BĂRBULESCU,V., NEDELCU,G., MIJA,M., RUSE,E.și NICOLESCU,I.V., Rev. Chim.,(București), **36**, nr.7, 1985, p.594

Intrat în redacție: 24 IX 1993

DIANA OANA
CARMEN BOERIU

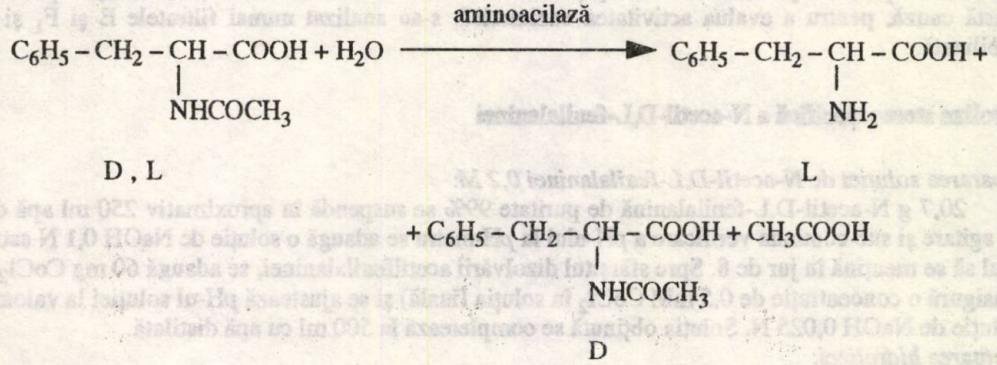
Obținerea L-fenilalaninei.II.

CZ: 547. 582. 2

This paper describes a L-phenyl alanine separation process from the racemic mixture, by the enzimatic hydrolysis of the L-optical isomer of N-acetyl - D,L-phenyl alanine. For the hydrolysis, the aminoacyclase used was from Aspergillus oryzae immobilized by ionic bond on A-25 DEAE - Sephadex.

L-fenilalanina are multiple aplicații atât ca aminoacid esențial, intrând în compoziția soluțiilor de perfuzie, cât și ca materie primă pentru obținerea Aspartamului (un îndulcitor foarte puternic) și a unor noi medicamente antihipertensive.

Industrial, L-fenilalanina se obține prin mai multe procedee, care au fost descrise pe larg în partea I-a a acestei lucrări. Unul din cele mai eficiente procedee de obținere îl constituie hidroliza enzimatică stereospecifică a racemicului N-acetilat.În această lucrare se prezintă o metodă de obținere a L-fenilalaninei prin hidroliza N-acetil-D,L-fenilalaninei, catalizată de aminoacilază. Procesul are loc conform următoarei scheme:



Materiale și metode

Reactivi:

N-acetil-D,L-fenilalanina a fost sintetizată în laborator [1] și a avut o puritate de aproximativ 99%.

Aminoacilaza a fost obținută din culturi solide de Aspergillus oryzae, și a avut o activitate de aproximativ 1 U/mg [2].

DEAE-Sephadex A-25 (Pharmacia) a fost utilizat și ca suport pentru imobilizarea aminoacilazei.

Ceilalți reactivi utilizați au provenit de la firma Reactivul (România) și au avut puritate analitică.

Nota I a apărut în Rev. Chim. (București), **45**, nr. 4, 1994, p.310

Chim. DIANA OANA, Universitatea Tehnică Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr.ing. CARMEN BOERIU, Universitatea Timișoara. Facultatea de Fizică

Metode analitice

a) Determinarea activităţii enzimatice a soluţiei native de aminoacilază

Un amestec format din 1 ml soluţie de enzimă, 1 ml tampon fosfat 0,1 M de *p*H=8 şi 1 ml soluţie 0,1 M de N-acetil-D,L-fenilalanină conţinând 1,5 mM $CoCl_2$ se menţine sub agitare timp de 30 min la 37°C. L-fenilalanina eliberată se determină prin metoda colorimetrică cu ninhidrină (λ=570 nm). Activitatea soluţiei native (E) de aminoacilază se exprimă în µmoli L-fenilalanină eliberată într-un minut de 1 ml soluţie enzimatică.

b) Determinarea activităţii enzimatice a aminoacilazei imobilizate:

Un amestec constând din 5 ml catalizator enzimatic solid măsurat sub tampon fosfat 0,1 M de *p*H=8,5 ml tampon fosfat 0,1M de *p*H=8,0 şi 5 ml soluţie de N-acetil-D,L-fenilalanină conţinând 1,5 mM $CoCl_2$, se menţine sub agitare timp de 30 min, la 37°C, într-un reactor termostatat. După terminarea reacţiei, se separă enzima imobilizată prin filtrare. Concentraţia L-fenilalaninei eliberată în reacţie se determină în filtrat prin metoda colorimetrică cu ninhidrină. Activitatea enzimei imobilizată se exprimă în µmoli L-fenilalanină eliberată într-un minut de 1 ml enzimă imobilizată.

Obţinerea aminoacilazei imobilizată

3 g aminoacilază solidă obţinută din culturi de Aspergillus oryzae pe mediu solid, se suspendă în 400 ml apă distilată. Se agită soluţia timp de 30 min şi apoi se centrifughează timp de 30 min la 4000 rotaţii/min. Se decantează supernatantul, care măsoară 395 ml (notat E).

Pentru imobilizarea enzimei, 10 g Sephadex A-25 se tratează conform indicaţiilor din literatură [3]. Gelul umed tamponat obţinut ocupă un volum de 50 ml.

Gelul de DEAE-Sephadex A-25 se suspendă în soluţia de aminoacilază şi se agită la temperatura camerei 3 h, după care se lasă în repaus 24 h. Se filtrează gelul, care reţine aminoacilaza fixată prin legături ionice. Se obţin 390 ml filtrat (notat F_1). Pentru a îndepărta proteinele nefixate, gelul se supune unor spălări succesive cu - 500 ml apă distilată (se obţine filtratul F_2 -500 ml); 500 ml acetat de sodiu 0,2 M (F_3 - 500 ml); 500 ml apă distilată (F_4 - 500 ml); 500 ml apă distilată (F_5 - 500 ml). Catalizatorul enzimatic astfel obţinut se păstrează sub tampon fosfat 0,1 M de *p*H 8,0, la rece. În filtratele E $\rightarrow$ F_5 s-a determinat conţinutul de proteine prin metoda Lowry şi s-a constatat că numai filtratul F_1 mai conţine proteine. Din această cauză, pentru a evalua activitatea enzimatică, s-au analizat numai filtratele E şi F_1 şi enzima imobilizată.

Hidroliza stereospecifică a N-acetil-D,L-fenilalaninei

Prepararea soluţiei de N-acetil-D,L-fenilalaninei 0,2 M:

20,7 g N-acetil-D,L-fenilalanină de puritate 99% se suspendă în aproximativ 250 ml apă distilată. Sub agitare şi sub continua verificare a *p*H-ului la *p*H-metru se adaugă o soluţie de NaOH 0,1 N astfel încât *p*H-ul să se menţină în jur de 8. Spre sfârşitul dizolvării acetilfenilalaninei, se adaugă 60 mg $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (se asigură o concentraţie de 0,5 mM $CoCl_2$ în soluţia finală) şi se ajustează *p*H-ul soluţiei la valoarea 8 cu o soluţie de NaOH 0,025 N. Soluţia obţinută se completează la 500 ml cu apă distilată.

Efectuarea hidrolizei:

Într-un balon de 250 ml montat pe o baie termostată şi prevăzut cu agitare se introduc 50 ml enzimă imobilizată pe DEAE - Sephadex A-25 şi 100 ml soluţie de N-acetil-D,L-fenilalanină 0,2 M, *p*H 18,0), cu 0,5 mM $CoCl_2$.

Temperatura amestecului de reacţie se ajustează la 45°C şi masa de reacţie se menţine sub agitare uşoară timp de 4 h, când conversia L-acetilfenilalaninei în L-fenilalanină atinge 80-85% (determinată prin reacţia cu ninhidrină). După terminarea reacţiei, enzima solidă se filtrează pe o pâlnie Büchner şi se reutilizează la o nouă hidroliză.

Filtratul, care măsoară în jur de 95-98 ml se prelucrează în vederea izolării L-fenilalaninei şi N-acetil-D-fenilalaninei astfel:

Filtratul se ajustează cu o soluţie de HCl 20% la *p*H-ul izoelectric al L-fenilalaninei (~ 5,5) şi se concentrează la rotavapor până la un volum de aproximativ 15 ml. Soluţia se lasă aproximativ 12 h la rece, după care se filtrează L-fenilalaninei cristalizată. Se obţin astfel în jur de 0,8 - 1,4 g L-fenilalanină.

Filtratul rămas după izolarea L-fenialaninei se ajustează la *p*H 2, când precipită N-acetil-D-fenilalanina. Soluţia se lasă la rece pentru perfectarea precipitării. Se filtrează şi se izolează între 1-1,5 g substanţă.

Concentrând filtratul rămas în continuare, se izolează amestecurile celor doi produşi de reacţie.

Rezultate şi discuţii

Rezultatele obţinute la imobilizarea aminoacilazei pe DEAE-Sephadex A-25 sunt prezentate în tabelul 1.

Aceste rezultate permit calcularea randamentelor de fixare a proteinelor şi de imobilizare a enzimei:

$$\eta \text{ fixare proteine} = \frac{447,2}{590,9} \cdot 100 = 75,7\ \%$$

$$\eta \text{ imobilizare enzimă} = \frac{61,76 \cdot}{325 - 113,22} \cdot 100 = 29,16\ \%$$

Valorile obţinute indică o fixare avansată a proteinei pe suport (75,7%), asociată însă cu o regăsire în proporţie de numai 29% a activităţii enzimei imobilizată pe suportul solid. Această situaţie s-ar putea explica prin fixarea proteinelor de suport în aşa fel încât practic accesul la centrul activ al enzimei să fie în bună parte inaccesibil, sau prin existenţa unui procent ridicat de proteine, care nu prezintă caracteristici de aminoacilază.

Pornind de la activitatea enzimei imobilizate de 1,2352 U/ml,s-a calculat un necesar aproximativ de enzimă de 39 ml,pentru a hidroliza 100 ml soluţie de N-acetil-D,L-fenilalanină 0,2 M,la un timp de reacţie de 3,5 h.

Se ştie că ionii de cobalt Co^{2+}, adăugaţi în amestecul de reacţie, influenţează în mod favorabil activitatea enzimei. Pe de altă parte însă, dacă se lucrează la o concentraţie de 1,5 mM de $CoCl_2$, produsele de reacţie înglobează o cantitate din această substanţă şi necesită o purificare ulterioară [2]. Acest fapt a determinat reducerea conţinutului de $CoCl_2$ în soluţia de N-acetil-D,L-fenilalanină supusă hidrolizei la 0,5 mM şi mărimea cantităţii de enzimă folosită la 50 ml.

Reacţia de hidroliză enzimatică s-a efectuat la *p*H=8,0 deoarece viteza iniţială a reacţiei este maximă la acest *p*H[4], iar temperatura de reacţie s-a fixat la o valoare intermediară (45°C), când viteza reacţiei este suficient de mare pentru a putea neglija fenomenele de inactivare a enzimei.

Efectuarea hidrolizei constă în contactarea enzimei imobilizate cu soluţia de substrat - N-acetil-D, L-fenilalanină de concentraţie 0,2 M, de *p*H=8,0, cu un conţinut de 0,5 mM $CoCl_2$, şi menţinerea acestui amestec sub agitare uşoară la 45°C timp de 3,5-4 h. Evoluţia hidrolizei s-a urmărit prin determinarea concentraţiei L-fenilalaninei eliberate. Astfel s-a observat că în ciuda prelungirii timpului de reacţie conversia în L-fenilalanină se opreşte la valoarea de 80-85%. În final, amestecul de reacţie s-a filtrat, din filtrat s-au izolat produşii de reacţie, iar enzima s-a utilizat fără a fi spălată, la un alt ciclu de hidroliză. Prin efectuarea mai multor cicluri de hidroliză cu acelaşi catalizator enzimatic solid se constată că iniţial se obţin randamente mai scăzute în ambii produşi de reacţie, iar repetarea ciclului de hidroliză, conţinutul în produşi de reacţie creşte. Această situaţie se datorează în parte fixării unei cantităţi de produşi de reacţie pe DEAE-Sephadex, care se comportă ca un schimbător de ioni. Această supoziţie a fost demonstrată prin spălarea cu apă a catalizatorului enzimatic utilizat. Prin concentrarea în vid a soluţiei rezultate s-a obţinut un precipitat de culoare roz, format în principal din $CoCl_2$ şi L-fenilalanină.

Izolarea produşilor de reacţie din filtrat s-a realizat în două etape: în prima etapă, *p*H-ul filtratului s-a ajustat la 5,5 - pH-ul izoelectric al L-fenilalaninei, după care soluţia obţinută se concentrează în vid până la aproximativ 15% din volumul iniţial.

Tabelul 1

IMOBILIZAREA AMINOACILAZEI PE DEAE-SEPHADEX A-25

	Volum, ml	Proteine, mg/ml	mg total	Activitate, U/ml	U_{total}
Soluţie enzimatică (E)	395	1,496	590,9	0,8236	325
Enzimă imobilizată	50	-	447,2	1,2352	61,76
Filtrat (F_1)	390	0,369	143,7	0,2903	113,22

Prin răcire lentă precipită L-fenilalanina, care se separă prin filtrare. L-fenilalanina izolată a fost caracterizată prin spectrul IR, care este identic cu cel al unui produs etalon Sigma, prin determinarea rotației optice specifice, care înregistrează valori pentru α_{578} între -31,3 și -34,3, α, literatură -34,5[3] C=1(H_2O), iar puritatea s-a determinat prin metoda colorimetrică cu ninhidrină. Rezultatul în L-fenilalanină variază între 43 și 79%, iar puritatea produsului este în jur de 95%.

Filtratul rămas după îndepărtarea L-fenilalaninei se aduce la *p*H=2, când precipită N-acetil-D-fenilalanină. Și acest produs de reacție s-a caracterizat prin spectroscopie de IR, determinarea rotației optice specifice, care înregistrează valori pentru α_{578} între -45 și -47,7, α, literatură -50,5°[3] C=1(EtOH), iar puritatea sa s-a determinat prin titrare cu o soluție 0,05 N de NaOH.

Randamentul în N-acetil-D-fenilalanină variază între 48,3-72,5%, iar puritatea produsului este de 98-99%.

La o concentrare mai avansată a filtratului se obține un precipitat, ce conține un amestec al celor două produse de reacție.

Concluzii

Aminoacilaza imobilizată pe DEAE-Sephadex A-25 poate fi utilizată pentru obținerea L-fenilalaninei prin hidroliza stereospecifică a N-acetil-D,L-fenilalaninei.

Separarea produșilor de reacție se realizează pe baza proprietăților lor fizice diferite.

Prin acest procedeu se obține L-fenilalanină de puritate optică ridicată.

Procedeul este foarte flexibil și permite obținerea ambilor enantiomeri ai fenilalaninei.

Bibliografie

1. BOERIU,C. și OANĂ,D. Sinteza și rezoluția optică a N-acetil-D,L-fenilalaninei, sub tipar
2. BACALOGLU,R., MUSCA,G., POP.G., BLASKO,A., BOERIU,C., STOI,A. și EISLER,S, Rev.Roum. Biochim, **22**, nr.2, 1985, p.91
3. CHIBATA,I., TOSA,T., SATO,T. și MORI,T., Methods in Enzymology, **44**, K.Mosbach Editor, Academic Press, New York, 1976, p.746
4. *** Date nepublicate de autor

Intrat în redacție: 26 VII 1991

Brevete

PROCEDEU PENTRU DEZARSENIEREA BACTERIANĂ A PIRITELOR AURIFERE ARSENIOASE

Brevet RO nr. 105 537
Int.Cl.5: C22B 3/00

Invenția prezintă un procedeu pentru dezarsenierea bacteriană a piritelor aurifere arsenioase.

Procedeul se realizează prin leșierea continuă a piritei, în trei trepte, cu soluții concentrate de bacterii Thiobacillus ferroxidant As.Py-1, în intervalul de temperatură de 37-38°C. Bacteriile folosite în desfășurarea procedeului, conform invenției, au fost inregistrate sub numărul 432 în Colecția Institutului de Științe Biologice, București.

Procedeul, conform invenției, prezintă următorul avantaj:

- introduce un nou procedeu biologic de dezarseniere a piritelor aurifere arsenioase.

ION MIHALCEA
SILVIU JIPA
TANŢA SETNESCU
RADU SETNESCU
DANIELA DINCĂ

Determinarea constantelor cinetice ale unor reacţii radicalice la D-glucoză prin metoda lioluminescenţei

CZ: 547. 457. 1: 531.3

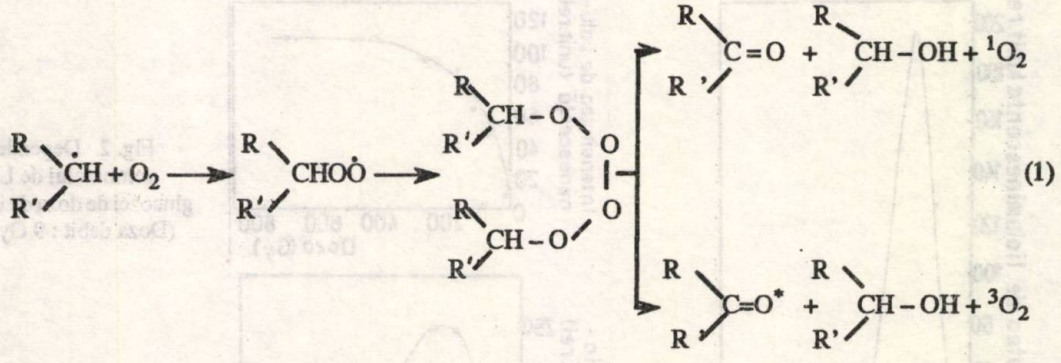
The dependence of the lyoluminescent emission of γ - glucose during dissolution in water on the different factors like dose, pH, temperature, has been studied. The correlation between the paramagnetic centres and lyoluminescent signal in the presence of different scavengers suggests the possibility to measure relative rate constants of the reaction of glucose peroxy-radicals with these substances.

Lioluminescenţa (LL) reprezintă emisia de lumină de intensitate scăzută, care apare la dizolvarea unei substanţe organice sau anorganice iradiate în prealabil cu radiaţii ionizante.

Descoperit la halogenurile alcaline de Wiedemann şi Schmidt [1], încă din anul 1895, fenomenul de lioluminescenţă rămâne cvasinecunoscut până în 1959 când Ahnström şi Ehrenstein [2] îl semnalează în cazul unor hidraţi de carbon.

Începând cu anul 1960 metoda lioluminescenţei cunoaşte o amploare remarcabilă , în prezent ea fiind utilizată curent în dozimetria radiaţiilor ionizante [3-5], în studii de radioliză [6-10], la evaluarea eficacităţii de protecţie antioxidativă a unor stabilizatori fenolici [11] ş.a.

Lioluminescenţa hidraţilor de carbon a format obiectul multor studii datorită necesităţii cunoaşterii modificărilor radiolitice suferite de aceşti compuşi cu importanţă fiziologică. Lioluminescenţa acestor compuşi poate fi explicată satisfăcător printr-un mecanism radicalic descris de schema Russell - Vasiliev [12,13]. Conform acestei scheme la iradierea carbohidratului cu radiaţii ionizante se formează radicali alchil, care reacţionează rapid cu oxigenul, conducând la radicali peroxidici ($R\dot{O}_2$). Radicalii peroxidici suferă o reacţie de disproporţionare, având ca intermediar un tetroxid, cu formare de cetone şi alcooli şi cu eliminare de oxigen:



(1)

Conform regulii lui Wigner de conservare a spinului, în reacţia de disproporţionare a radicalului peroxidic se poate forma oxigenul în starea excitată de singlet şi gruparea carbonil în starea fundamentală de singlet sau oxigenul în starea fundamentală de triplet şi gruparea carbonil în starea excitată de triplet. Prin urmare există două posibilităţi de apariţie a semnalului de lioluminescenţă: dezexcitarea grupării carbonil la starea fundamentală de singlet, sau dezexcitarea oxigenului şi trecerea lui în starea fundamentală $^3\Sigma^-_g$.

Conf. dr. ION MIHALCEA şi chim. DANIELA DINCĂ, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie, Dr.chim. SILVIU JIPA, chim. TANŢA SETNESCU şi chim. RADU SETNESCU, Institutul de Cercetare şi Proiectare pentru Electrotehnică Bucureşti

Deşi în spectrele de emisie a lioluminescenţei tuturor zaharidelor apare un maxim la aproximativ 4900 Å, care coincide cu maximul de absorbţie al tranziţiei S→T a $^1O_2$ [14], date mai recente de literatură conduc la concluzia că emisia de lioluminescenţă provenită din dezexcitarea cetonei este totuşi preponderentă[15].

Este cunoscut faptul că adăugarea în sistem a unor ioni cu rol de captori de radicali, la concentraţii de 10^{-4} M, are drept efect stingerea emisiei de lioluminescenţă [16]. Metoda lioluminescenţei poate fi astfel utilizată la determinarea constantelor cinetice ale reacţiilor radicalilor peroxidici radioinduşi cu diverşi captori. Metoda are la bază un sistem de reacţii concurente şi anume reacţia de recombinare a radicalilor RO_2 şi reacţia acestor radicali cu captorul.

În această lucrare s-a studiat radioliza glucozei în stare solidă şi posibilitatea determinării constantelor relative de viteză ale radicalilor peroxidici ai acestei substanţe cu diferiţi captori, folosind metoda lioluminescenţei.

Partea experimentală

S-a utilizat D-glucoză cu grad de puritate analitic (Fluka AG). Drept captori de radicali s-au folosit substanţele($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, NH_4SCN, KSCN, $K_4[Fe(CN)_6]$ şi $K_3[Co(CN)_6]$. Aceste substanţe fiind reactivi p.a. s-au folosit fără o purificare suplimentară. Concentraţiile acestor captori de radicali au fost cuprinse între 10^{-2} M şi 10^{-6} M. Toate soluţiile au fost preparate cu apă bidistilată, saturată cu oxigen.

Iradierea glucozei s-a făcut în stare solidă, în atmosferă de aer, folosind o sursă de radiaţii gama de ^{137}Cs cu activitatea de 1600 Ci. Pentru înregistrarea semnalului de lioluminescenţă s-a folosit un aparat de construcţie proprie, descris pe larg în lucrarea [11]. Dizolvarea probei iradiate s-a făcut într-o celulă de cuarţ plasată deasupra unui tub fotomultiplicator (tip FEU-19M), întregul ansamblu fiind închis într-o carcasă etanşă. Proba iradiată,sub formă de pulbere (≈ 100 mg), a fost introdusă în celula de măsurare a semnalului de LL cu ajutorul unui dispozitiv special, acţionat din exterior. Curentul anodic al tubului fotomultiplicator, care apare după dizolvarea probei, a fost amplificat, convertit în tensiune şi apoi înregistrat grafic cu un înregistrator X-Y (ENDIM -620.20).

Experimentele preliminare au arătat că mărimea semnalului de LL depinde de viteza de agitare a solventului. Pentru a se menţine constantă influenţa acestui parametru, emisia de LL s-a înregistrat în condiţii de agitare cu viteză constantă.

În toate experimentele s-a utilizat o cantitate constantă de lichid (30 cm^3).

Concentraţia de radicali liberi în glucoza iradiată s-a determinat cu spectrometrul RES ART-5.

Rezultate şi discuţii

În figura 1 se prezintă semnalul tipic de lioluminescenţă, care apare la dizolvarea în apă a glucozei iradiate. Probele de glucoză neiradiate nu dau semnale de lioluminescenţă. Forma curbei de LL reflectă viteza de dizolvare. Mărimea semnalului de LL este dată de suprafaţa delimitată de abscisă şi curba de LL între punctul de început al dizolvării (a) şi un punct (b) ales arbitrar de pe porţiunea finală a curbei şi se exprimă în unităţi arbitrare.

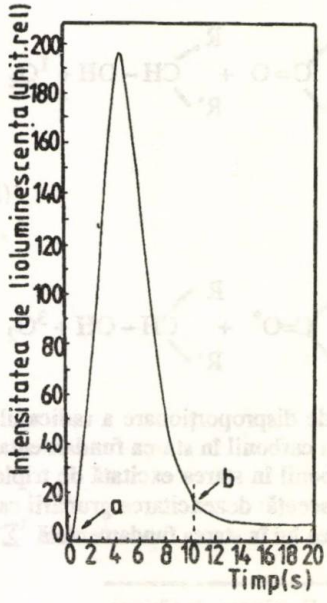


Fig.1. Curba tipică de lioluminescenţă a glucozei iradiate

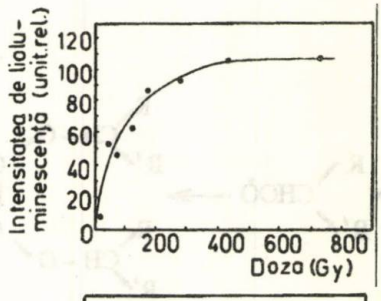


Fig. 2. Dependenţa semnalului de LL a glucozei de doza de iradiere (Doza debit : 9 Gy/min)

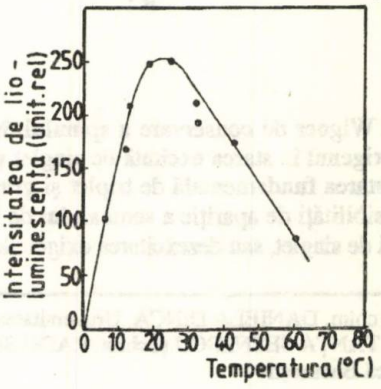


Fig.3. Variaţia semnalului de LL cu temperatura solventului

Figura 2 prezintă dependența semnalului de LL de doza de iradiere pentru doza debit de 9 Gy/min.

Admițând existența unei proporționalități directe între semnalul de LL și concentrația radicalilor $R\dot{O}_2$, datele din figura 2 arată că acumularea radicalilor liberi în glucoză decurge linear cu doză până la ≈ 180 Gy după care acumularea este neliniară, atingând o saturare la doza de 0,5 kGy.

Aceste rezultate sunt în bună concordanță cu datele obținute de alți autori [4,5,17-20]. Saturarea emisiei de LL apare deci la o doză mult mai mică decât doza la care se atinge saturarea reală a concentrației de radicali, determinată prin RES (10^3 kGy). Aceasta s-ar putea datora fie existenței unui "efect de cușcă" [16] (recombinarea radicalilor alchil datorită concentrației mari și distanței mici care îi separă), fie unor procese, care au loc în soluție [21].

Umiditatea mediului ambiant reprezintă un factor, care influențează considerabil semnalul de LL. Astfel, probele de glucoză iradiate și menținute în exicator timp de 24 h și-au micșorat semnalul de LL cu numai 5%, în timp ce prin păstrarea probelor într-un mediu cu umiditatea relativă de 60% s-a înregistrat o scădere a semnalului de LL cu 20%. Este de menționat faptul că fadingul optic al glucozei iradiate, după 24 h, a fost nesemnificativ.

Un alt factor, care influențează mărimea semnalului de LL, pentru o doză dată, este temperatura solventului, așa cum se poate observa din figura 3. Semnalul de LL crește cu temperatura până la 20-25°C, după care are loc o scădere lineară. Creșterea semnalului de LL până la temperatura menționată poate fi explicată prin creșterea solubilității glucozei cu temperatura și implicit creșterea vitezei de dizolvare. Pe de altă parte, concentrația oxigenului în apă scade cu temperatura, astfel că peste 25°C este posibil să nu existe suficient oxigen pentru captarea radicalilor liberi radioinduși și drept consecință semnalul să scadă.

Mărimea semnalului de LL este influențată de asemenea de pH-ul soluției, în care se dizolvă glucoza iradiată, așa cum rezultă din datele ilustrate în figura 4. Valoarea maximă a semnalului de LL la doza de 0,36 kGy s-a înregistrat în cazul unui pH 5 + 6.Pentru orice valoare a pH-ului, mai mică sau mai mare decât această valoare, intensitatea de lioluminescență scade. Acest efect poate fi explicat dacă se presupune că reacțiile radicalilor liberi se desfășoară după mecanisme diferite în mediul acid și respectiv în cel alcalin.

Arnikar și colaboratorii [22] studiind lioluminescența halogenurilor alcaline iradiate au constatat că atât ionii H^+, cât și ionii OH^- au un efect de stingere a LL, ceea ce s-ar putea întâmpla și în cazul glucozei iradiate. Influența pH-ului asupra compoziției spectrale a emisiei de LL a monozaharidelor a fost observată de mai mulți autori, datele diferind însă de la autor la autor.

Matiușkov și colaboratorii [23] arată că modificarea compoziției spectrale a LL cu variația pH-ului este o consecință a însăși modificării mecanismului emisiei de LL.

Studierea lioluminescenței glucozei iradiate în soluțiile apoase a unor captori de radicali a arătat că mărimea semnalului variază atât cu natura captorului, cât și cu concentrația acestuia.

Scăderea semnalului de LL cu creșterea concentrației captorului atestă existența unor reacții concurente ale radicalului $R\dot{O}_2$:

$$R\dot{O}_2 + R\dot{O}_2 \xrightarrow{k_1} \text{produși stabili} + (h\upsilon)_{LL} \qquad (2)$$

$$R\dot{O}_2 + S \xrightarrow{k_x} \text{produși stabili} \qquad (3)$$

Tratarea cinetică a acestui sistem de reacții conduce la ecuația:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \frac{k_x[S]}{k_1[R\dot{O}_2]} \qquad (4)$$

unde I_o și I reprezintă intensitatea semnalului de LL în absența și în prezența captorului S. Reprezentarea grafică a raportului I_o/I în funcție de concentrația captorului S conduce la o dreaptă a cărei ordonată la origine este apropiată de unitate și a cărei pantă reprezintă raportul k_x/k_1 $[RO_2]$.

Figura 5 reprezintă acest tip de dependență în cazul captorului NH_4SCN. Coeficientul de corelație este de 0,98, iar panta dreptei are valoarea de $8 \cdot 10^3$.

Presupunând că reacțiile, care conduc la emisia de lioluminescență în timpul dizolvării, au loc la suprafața solidului, atunci, din măsurători de RES, se poate estima concentrația de radicali liberi $R\dot{O}_2$. În cazul glucozei iradiate la doza de 0,36 kGy numărul de radicali trapați a fost de $9,01 \cdot 10^{16}$ g^{-1}, ceea ce corespunde unei concentrații de $2,34 \cdot 10^{-4}$ M. Ținând seama de această valoare, raportul k_x/k_1, devine egal cu 1,87.

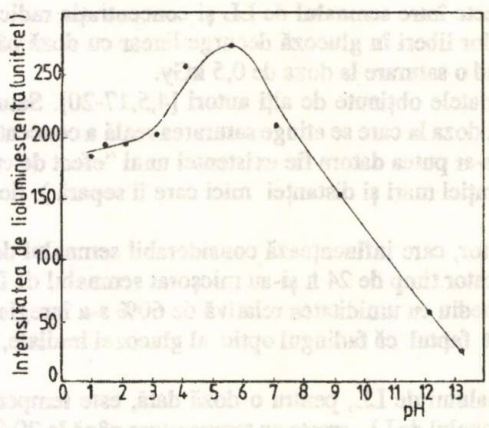


Fig.4. Variația semnalului de LL cu pH-ul soluției

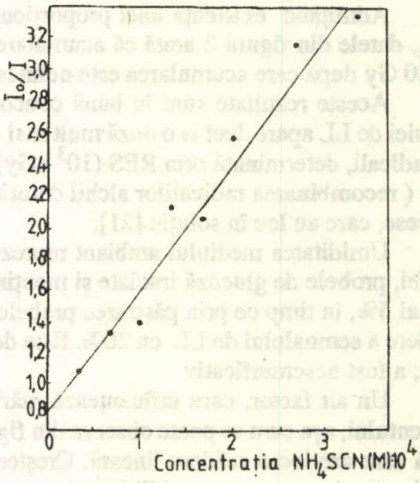


Fig. 5. Variația raportului I_o/I cu concentrația NH_4SCN

Tabelul 1 prezintă valorile raportului k_x / k_1, determinate pe această cale, pentru toți captorii de radicali utilizați în această lucrare.

Tabelul 1

CONSTANTELE RELATIVE DE VITEZĂ ALE REACȚIILOR RADICALULUI $\dot{RO}_2$ DIN GLUCOZA IRADIATĂ CU DIFERITE SUBSTANȚE CU ROL DE CAPTOR DE RADICALI

Substanța	k_x / k_1
NH_4SCN	1,87
KSCN	0,56
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	8,19
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	6,62
$Fe(NH_4)_2(SO)_4 \cdot 6H_20$	2,66
$K_4[Fe(CN)_6]$	0,45
$K_3[Co(CN)_6]$	$0,75 \cdot 10^{-2}$

Din nefericire, valorile constantelor k_1 și k_x nu sunt cunoscute în literatura de specialitate. Zehavi și Rabani [24] studiind o reacție asemănătoare:

$$HO_2 + Fe(CN)_6^{4-} \xrightarrow{k_x} HO_2^- + Fe(CN)_6^{3-}$$

au găsit pentru constanta k_x valoarea de $3,0 \cdot 10^4$ M^{-1} s^{-1}. Dacă admitem o valoare asemănătoare și pentru reacția (3), atunci k_1 are ordinul de mărime $10^4 \div 10^5$ M^{-1} s^{-1}, ceea ce corespunde domeniului de constante de viteză ale reacțiilor de recombinare a radicalilor peroxidici organici în fază lichidă [25].

Concluzii

Se poate concluziona că metoda lioluminescenței oferă posibilitatea determinării constantelor relative de viteză ale reacțiilor radicalilor peroxidici ai zaharurilor cu diferite substanțe solubile în apă.

Bibliografie

1 . WIEDEMANN,E şi SCHMIDT,S.C., Am.Phys.Chem., **54**, 1895, p.604
2 . AHNSTROM,G şi EHRENSTEIN,G.V., Acta Chem. Scand., **13**, 1959, p.855
3 . PUITE,K.J., Nuclear Instrum. and Meth., **175**, 1980, p.122
4 . ETTINGER,K.V. şi PUITE,K.J., Int. J. Appl. Radiat. Insot., **33**, 1982, p.1115.
5 . PUITE,K.J. şi ETTINGER,K.J. Int. J.Appl. Radiat. Isot., **33**, 1982, p.1139
6 . BAUGH,P.J. şi LAFLIN,P., Radiat. Phys.Chem.,**16**,1980,p.51
7 . AVOTINIS,Iu.E., DZELME,Iu.R., BUGAENKO,L.T., TILKS,Iu.E., ERTS,D.P. şi TETERIS,V.E., Him.Visok. Energ., **16**, 1982, p.527
8 . DARICKOVA,A. şi VACEK,K., J.Radioanal.Chem. **80**, 1983, p.11
9 . MIHALCEA,I., JIPA,S., PĂUN,J., ILIE,S. şi CAZAC,C., Rev.Chim. (Bucureşti) , **38**,1987, p. 398
10. MIHALCEA, I.JIPA,S., CAZAC,C., ILIE,D., ILIE,S., SETNESCU,R., şi CONTINEANU, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **41**, 1990, p.336
11. JIPA,S., SETNESCU,R., SETNESCU,T., CAZAC,C., BUDRUGEAC.,P. şi MIHALCEA, I., Polym. Degrad. and Stab., **40**, 1993, p.101
12. RUSSEL, G.A.,J. Am.Chem.Soc., **79**, 1957, p.3871
13. VASILIEV,R.F, Progr.Reaction. Kinet., **4**, 1967, p.305
14. STAUFF,J., SCHMIDKUNDZ,H., şi HARTMANN,G., Nature,London, **198**, 1963, p.281
15. HUNTER,C., TEMPERTON,D.H., ETTINGER,K.V.,şi FORRESTER,A.R., Int. J.Appl. Radiat. Isot., **33**, 1982, p.1291
16. ATARI,N.A., şi ETTINGER,K.V., Nature, London, **249**, 1974, p.341
17. ETTINGER,K.V. şi ATARI, N.A., Fourth Int.Conf. on Luminescence Dosimetry, Krakow, Poland, August, 1974, p.417.
18. ATARI,N.A. şi ETTINGER,K.V.,Radiation Effects,**20**,1973,p.135
19. ETTINGER,K.V., MALLARD,J.R., SRIRATH,S. şi TAKAVAR,A., Phys. Med.Biol., **22**, 1977, p.481
20. ETTINGER,K.V., FAIRCHILD,R.G., ANUNUSO,C.I., SRIRATH,S. şi VIGNA FILHO,E., Nucl. Instr.Meth., **175**, 1980, p.119
21. ETTINGER,K.V., MALLARD,J.R., SRIRATH,S. şi TAKAVAR,A., Proc., Int. Symp. on Food Peservation by Irradiation,Viena, **2**, 1978, p.345
22. ARNIKAR,H.J., DAMLE,P.S. and CHAURE,B.D., J.Chem.Phys., **55**, 1971, p.3668
23. MATIUSKOV,V.V., MIKHALCENKO,G., SIGAEV,V.Ya., IUDIN,I.V. şi LIMAREV,A.V., Izv. Akad.Nauk, SSR, Ser.Fiz., 1977, p.1363
24. ZEHAVI,D. şi RABANI,J., J.Phys.Chem.,**76**, 1972, p.3703.
25. DENISOV,E.T. Rate Constants of Homolitic Phase Reactions, Nauka, Moskva,1971

Intrat în redacţie: 26 IV 1993

VIORICA DALEA
SMARANDA MÂȘU
VASILE COCHECI

Membrane lichide pe suport

I. Aspecte teoretice

CZ: 66. 066. 5

The technique using liquid membranes (LM) on suports is meant at separation, concentration and/or recovery of substances, or classes of substances etc. This method shows an increased selectivity and efficiency, is simple, rapid and economical. The separation technique using LM on support is combining a solvent extraction and a stripping step. LM on support is a permoselective barrier made of a thin liquid layer - including several reactive components - that impregnates a microporous support. This technique is considered a potential purification method for waste waters, including certain organic compounds or various metallic ions for the decontamination of deep waters, for certain fluids purification and/or analyses.

Tehnica de separare selectivă, care utilizează membrane lichide pe suport (*ML* pe suport), are drept scop concentrarea și/sau recuperarea unor substanțe din medii polare sau nepolare.

Metoda oferă posibilități mărite de control asupra procedeului de separare prin selectivitatea și creșterea capacității de lucru.

Avantajele metodei prezintă un argument suficient în sprijinul implementării ei la nivel industrial, în diferite domenii de mare interes.

Separarea CO_2, separarea H_2S din gazele rezultate la gazeificarea cărbunelui, determinarea compoziției unor gaze, separarea unor hidrocarburi din amestecuri petrochimice (C>2) etc. sunt numai câteva din aplicațiile membranelor lichide pe suport [1-4].

Extinderea metodei cu *ML* pe suport microporos la separarea unor specii chimice din medii lichide, a generat un domeniu nou și complex, oferind posibilități de cercetare în laborator sau pilot cu extrapolări potențiale, aplicative, industriale.

Prezenta notă își propune să definească tipurile de *ML* pe suport, folosite pentru medii lichide, să ofere date privind modul de obținere a lor, modul de funcționare și regenerare și domeniile, care pot prelua această tehnologie.

ML pe suport microporos definesc un film de lichid dispus pe suportul solid. Repartizarea acestuia este impusă prin forțe de suprafață. Filmul de lichid aderent la suportul microporos se dispune în grosimi, care pot să ajungă până la câteva zecimi de mm [5].

Elaborarea ML pe suport

A. Materiale utilizate

A.1. Suporți microporoși. Drept suport microporos se alege un material, care trebuie să prezinte câteva caracteristici de bază: stabilitate mecanică, termică, chimică și eventuală rezistență biologică.

Timpul util de exploatare a unui suport microporos, în condiții normale de lucru, se consideră în primul rând prin termenul de reactivitate chimică a fazelor lichide, cu care se află în contact, termen evaluat prin modificările dimensionale ale microporilor [5].

Dr. ing. VIORICA DALEA și prof. dr. ing. VASILE COCHECI, Universitatea Tehnică Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială. Ing. SMARANDA MÂȘU, Institutul de Cercetări pentru Epurarea Apelor Reziduale București

Materialele utilizate drept suport microporos trebuie să prezinte pori deschişi, care să traverseze grosimea suportului. Porozitatea suportului se situează în domeniul 38-82%. Diametrul porilor variază în funcţie de caracteristicile de proces.

Drept suporţi microporoşi au fost folosite materiale de tip ceramic, fibre de sticlă sau de natură polimerică. Natura materialului este fie hidrofobă, fie hidrofilă, în funcţie de natura filmului (*ML*), care constituie bariera propriu-zisă pentru selectarea speciilor chimice.

În prezent un interes mare îl prezintă materialele hidrofobe, care sunt udate de filme de lichid organic nepolar, ce vor despărţi două faze polare, în general două faze apoase.

Dintre materialele polimerice folosite se menţionează polipropilene [6-9], poliacrilonitril [10], polisulfone [10], polietilene [10], politetrafloroetilenă [11] etc. Se poate apela şi la materiale complexe, unde baza polimerică se obţine prin polimerizarea a 2 componenţi (ex. acrilonitril cu polietilenă etc), iar pe aceasta se grefează grupe, ce vor avea în timpul procesului de separare rol chelatizant pentru unele specii chimice [12]. Se cunosc însă exemple când o *ML* nepolară depusă pe un suport hidrofob se foloseşte la separarea unui amestec de hidrocarburi nepolare (separarea *n*-heptanului de toluen cu o ML formată din 7 - metilpirolidonă) [6].

Literatura de specialitate menţionează şi suporţi microporoşi hidrofili, care sunt udaţi de o *ML* polară în particular de medii apoase, precum şi suporţi paraleli compuşi din două materiale diferite (unul hidrofil şi unul hidrofob), în care fiecare secţiune are preferenţial proprietăţi de udare pentru lichide polare sau nepolare [6].

Deschiderea porilor, care traversează grosimea suportului, se poate face prin diferite metode: chimice, electrolitice, bombardare cu neutroni etc.

Suportul microporos se utilizează, fie sub forma unor suprafeţe plane sau curbate (spirale sau tubulare) [20], fie sub formă de fibre capilare [13]. În cazul când se utilizează fibre capilare microporoase, în funcţie de specificul procesului, se pot folosi mănunchiuri de fibre plan paralele, dispuse în reactoare tubulare, sau se pot folosi module de fibre, având pe traseul interior, fie curgerea fazei de alimentare (sursă), fie curgerea fazei receptoare (stripare) [13]. În tabelul 1 sunt prezentate câteva din carcateristicile mai importante ale unor suporţi microporoşi.

Numărul de fibre care alcătuiesc un modul, poate ajunge până la 11 000 bucăţi [14].

Tabelul 1

CARACTERISTICILE UNOR SUPORŢI MICROPOROŞI PENTRU MEMBRANE LICHIDE

Nr. crt.	Denumire	Dimensiuni	Bibliografie
1.	Grosime perete suport plat	$1 \cdot 10 - 1 \cdot 10^3$ μm	6,11
2.	Diametru pori	$1 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-3}$ μm	6,12
3.	Diametrul interior fibră	$1 \cdot 10^{-4} - 2$ mm	5,6,7,12,14
	Diametrul exterior fibră	$1 \cdot 10^{-3} - 1,8$ mm	5,6,7,12,14
	Lungime fibră	$1 \cdot 10 - 2 \cdot 10$ mm	5,6,7,12,14
4.	Porozitate	20 – 82 %	5,6,7

Tabelul 2

EXEMPLE DE PRODUSE COMERCIALE DE SUPORŢI MICROPOROŞI

Tipul de suport	Material	Denumire	Firma producătoare [6,7,8]
Suporţi plaţi hidrofobi	Polipropilenă	CELGARD 2400 CELGARD 2500	HOECHST CELANESE SEP. PROD. DIV. CHARLOTTE NC
Fibre capilare hidrofobe	Polipropilenă	CELGARD X 20	IDEM
Suporţi plaţi hidrofili	Celuloză regenerată	CUPROPHAN 150 PM	ENKA AG WUPPERTAL FRG

A.2. Membrane lichide. Filmele de lichid dispuse pe şi în porii suportului microporos sunt particule sinuoase, continue, lipsite de pori. Ele sunt permeabile pentru anumite specii chimice şi impermeabile pentru altele, prezentându-se deci ca barieră permselectivă [5]. *ML* se stabilizează în pori prin forţe capilare. Aranjarea lor aici corespunde unor suprafeţe de membrane plan paralele şi lipsite de tensiuni. *ML* trebuie să ude bine suportul poros. În general se pot impune corespondenţe între materialul suport şi natura *ML*, prin tensiunile superficiale ale acesteia din urmă [14].

Obţinerea unei *ML* eficiente nu necesită cantităţi mari de lichid. Se indică pentru 1 mp de suport cu 50% porozitate şi diametrul porilor de 50/μm, aproximativ 25 m^3 de lichid [5]. Raportul între faza *ML* şi faza sursă permite alegerea drept *ML* a unor substanţe cu calităţi specifice, superioare. Se estimează că suprafeţele *ML* suportate pe suporţi plaţi au o suprafaţă de cel puţin 200 m^2/m^3 [5]. Suprafaţa *ML* poate ajunge şi la 1 000 - 3 000 m^2/m^3 [14]. Un modul de 1 800 bucăţi de fibre capilare de 15 cm lungime şi având grosimea mănunchiului de 1,9 cm, poate să realizeze o suprafaţă utilă de 2 050 cm^2 (arie/volum = 47,5 cm^{-1} şi fracţia volumului de goluri = 0,57)[4].

Natura *ML* utilizată se alege în funcţie de procesul în care se aplică: *ML* de natură nepolară pot fi aplicate atât la medii apoase polare, cât şi la medii nepolare. Drept *ML* de natură organică nepolară se folosesc solvenţi singuri sau în amestec (decan, *n* - decan, *n* - heptan, kerosen, *o* - xilen etc). Se preferă, dacă specificul procesului permite, ca *ML* nepolară să fie formată din hidrocarburi alifatice cu aderenţă bună la suport [15].

Integritatea *ML* din punct de vedere mecanic se asigură pe timpul funcţionării ei prin diferenţa de presiune a fazelor şi prin controlul tensiunilor interfaciale. Tensiunile interfaciale trebuie să se încadreze în domenii limită pentru a nu se provoca emulsionarea fazelor. Factorii de control implicaţi sunt: regimul hidrodinamic, concentraţia unor specii chimice, *p*H-ul etc [4].

Transportul speciilor chimice prin *ML* suportată are loc atunci când există un gradient de potenţial chimic riguros determinat între faze. Gradientul chimic este generat de diferenţa de concentraţie dintre speciile chimice, care influenţează echilibrul chimic al extracţiei şi stripării. Mărimea selectivităţii şi a capacităţii de lucru se realizează prin introducerea în *ML* a unor compuşi, care să faciliteze transportul. Sunt substanţe complexe, care pot să preia specia chimică la interfaţa dintre cele două lichide nemiscibile şi o transportă prin *ML* pentru a o ceda la cealaltă interfaţă, unei noi faze apoase (receptor). În faza receptor se procedează la captarea speciei chimice într-o formă, care să defavorizeze întoarcerea ei în faza sursă.

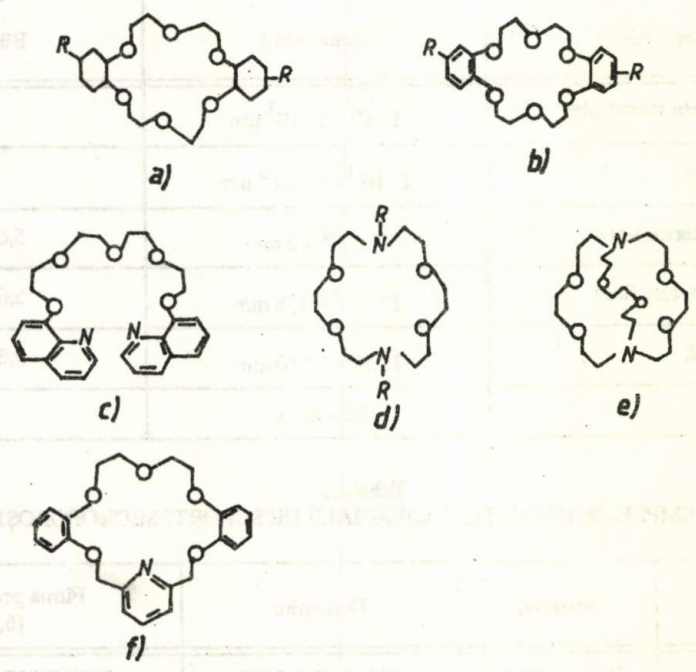


Fig.1. Prezentarea unor exemple de carrier de tip eter coroană utilizaţi pentru prepararea unor ML pe suport microporos:
a-diciclohexano-18-crown-6 (R=H,1-hidroxilheptil etc); (DC 18 C 6); *b*-dibenzo-18-crown-6 (DB 18 C 6);
c-K-5-Kriptofix 5 (1,13-bis (8-quinolil)-1,4,7,10,13-pentaoxatridecan;
d-K-22 Kriptofix 22 (R_1=R_2=H 1,7,10,16-tetraoxa-4,13-diazociclooctadecan;
R_1=R_2=$C_{12}H_{25}$ 7,16-didecil-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazociclooctadecan)
e-K 222 Kriptofix 222 (4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazobiciclo (8,8,8) hexacosan);
f-DPB 18 C 6 (dibenzopiridil-18-crown 6 sau 1,4,7,14,23-pentaoxa (7,2) ortociclo (2) (2,6) piridinofan)

În acest fel compusul transportor (carrier) eliberat de specia, pe care a transportat-o, poate relua misiunea sa, teoretic până la epuizarea speciei chimice vizate din faza sursă [16-22]. Se poate asista la procese de transport cuplate: co - transport şi contra - transport [23]. În funcţie de tipul de carrier ales se pot transporta specii chimice singulare, în grup, specii solvatate, specii ionice etc. Cantitatea de carrier adăugat se face ţinând cont de specia chimică ce trebuie separată. Carrieru-ul trebuie să îndeplinească mai multe condiţii:

- să aibă afinitate pentru specia chimică;
- să realizeze un transport rapid;
- să elibereze specia chimică rapid şi la interfaţa dorită;
- să prezinte selectivitate;
- să prezinte solubilitate în faza organică şi practic insolubilitate în faza apoasă etc.

Drept carrier pentru *ML* pe suport, literatura menţionează polieteri ciclici (eteri coroană), amine alifatice primare, secundare, terţiare cu lanţuri alifatice lungi, derivaţi ai acidului fosfinic etc. În figura 1 sunt prezentate câteva exemple de carrier de tip eteri coroană utilizaţi pentru separarea selectivă a unor ioni metalici, purificarea unor aminoacizi, medicamente etc.

B. Modul de preparare a membranelor lichide

Prepararea unei *ML* pe suport necesită două etape:
Etapa I - Realizarea unei ML prin solubilizarea carrier-ului în faza organică aleasă;
Etapa a II-a - Repartizarea ML astfel realizată pe/şi în suportul microporos.

În figura 2 sunt prezentate cele trei cazuri tipice de ML suportate:
Cazul (*a*) reprezintă o *ML* pe suport plan-plat;
Cazul (*b*) reprezintă o *ML* suportată pe fibre capilare microporoase;
Cazul (*c*),reprezintă o *ML* suportată pe module de fibre capilare microporoase.

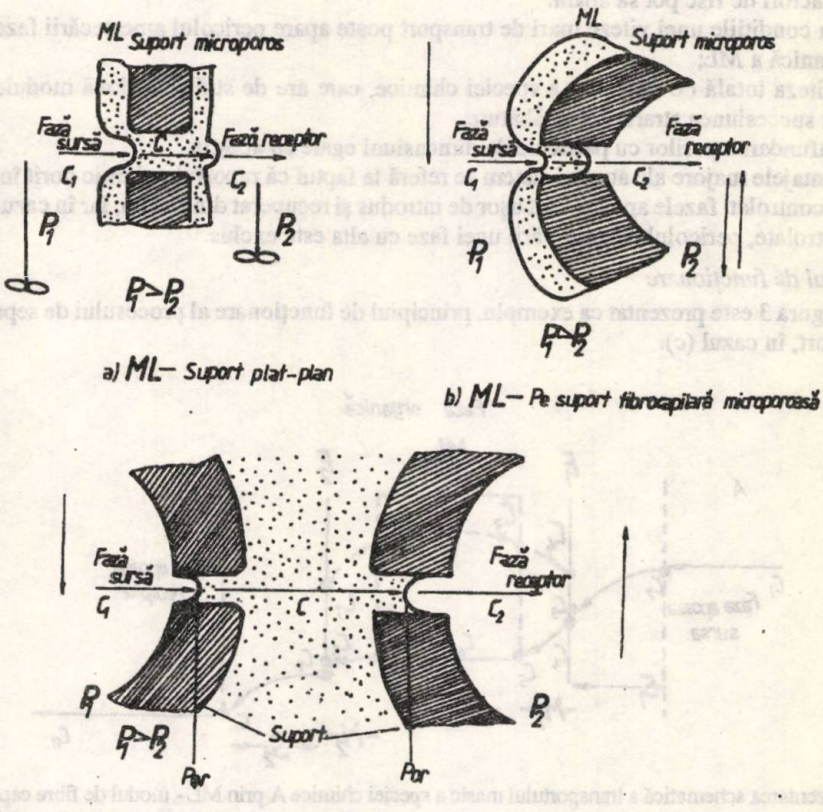


Fig. 2. Reprezentarea schematică a unor membrane lichide pe suport: a-ML pe suport plat-plan; *b*-ML pe suport fibră capilară microporoasă; *c*-ML pe suport-modul de fibre capilare microporoase

În cazul (*b*) se menționează câteva aspecte: suprafețele utile precum și grosimea ML permit un transfer masic eficient și rapid al speciilor chimice, dar care se situează sub eficiențele obținute în cazul utilizării unor membrane lichide de tip emulsii multiple. Totodată, pentru a se obține suprafețe utile suficient de mari este nevoie de cantități mari de material microporos, de dimensiuni suficiente, pentru a se asigura randamente bune de proces. În acest scop este nevoie de aparatură adecvată, care implică ridicarea prețului de cost al tratamentului. Față de aceste dezavantaje, procedeul are o serie de avantaje:

1) fazele apoase implicate în procedeu sunt manipulate ușor, fără greutăți;

2) contactul fazelor apoase cu faza organică se face la nivelul porilor, acest lucru exclude de fapt eventualele "murdăriri" ale uneia dintre faze și datorită faptului că accesul prin pori este blocat de *ML*;

3) sistemul *ML* pe suport microporos poate separa și concentra specii chimice din volume foarte mari (sursă) în volume foarte mici (receptor). În acest caz factorul de concentrare este mai riguros controlat, decât în cazul emulsiilor multiple, prin alegerea adecvată a suportului;

4) cantitatea de *ML* și de carrier este mult mai mică în cazul membranelor suportate. Condiția necesară este de a asigura acea cantitate de fază organică și carrier, care să conducă atât la menținerea integrității stratului organic, cât și la funcționarea lui, la parametrii optimi, în procesul de separare.

Ca factori de risc în conducerea procesului de separare - concentrare cu ML suportate apar:

- posibilitatea apariției antrenării ML prin pierderea controlului asupra debitelor fazei sursă și fazei receptor, fapt ce aduce după sine necesitatea completării ML și a carrier-ului;
- înfundarea porilor în cazul când una din fazele apoase prezintă particule cu dimensiuni egale cu ale porilor suportului, fapt ce solicită schimbarea acestuia.

În cazul (c) în care se lucrează cu două module de ML suportate pe fibre capilare microporoase, se evidențiază ca avantaj deosebit faptul că prin utilizarea acestui sistem, se poate reduce mai mult cantitatea de fază organică, decât în cazul anterior, aceasta în condițiile menținerii unei viteze foarte mari de transfer de substanță. Acest lucru este posibil prin utilizarea unei faze organice și a unui carrier cu hidrofobicitate foarte mică. Alt avantaj este acela că atât faza organică, cât și carrier-ul pot fi ușor de completat pe tot cursul operației.

Ca factori de risc pot să apară:

1) în condițiile unei viteze mari de transport poate apare pericolul amestecării fazei externe (sursa) cu faza organică a *ML*;

2) viteza totală de transport a speciei chimice, care are de străbătut două module, este mai mică, tocmai prin succesiunea straturilor străbătute;

3) înfundarea porilor cu particule de dimensiuni egale cu aceștia.

Avantajele majore ale acestui sistem se referă la faptul că raportul volumic dorit între faze este ușor de reglat și controlat, fazele apoase sunt ușor de introdus și recuperat din sistem, iar în cazul unei funcționări riguros controlate, pericolul contaminării unei faze cu alta este exclus.

C. Principiul de funcționare

În figura 3 este prezentat ca exemplu, principiul de funcționare al procesului de separare selectivă cu ML pe suport, în cazul (c).

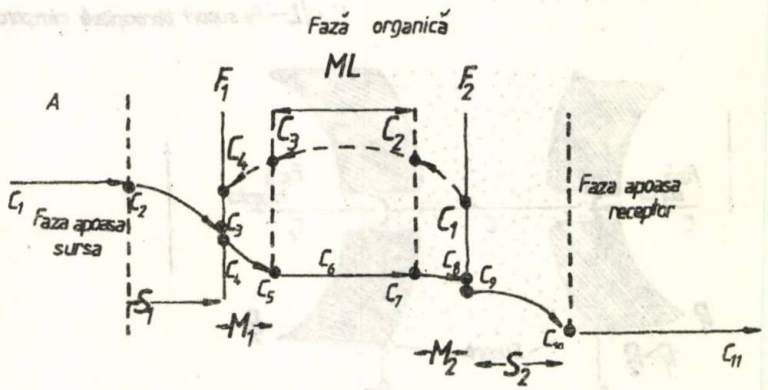


Fig. 3. Reprezentarea schematică a transportului masic a speciei chimice A prin ML - modul de fibre capilare microporoase: F_1-interfață apă (sursă)-ulei; F_2-interfață ulei-apă (reactor); S_1-strat difuz apos; S_2-strat difuz apos; M_1-start difuz organic; M_2-strat difuz organic; c_1-concentrația speciei chimice *A* în faza apoasă-sursă; c_2-concentrația speciei chimice *A* în faza apoasă difuză-sursă; c_3-concentrația *A* la interfața F_1; c_4-concentrația *A* preluată de carrier la interfața F_1, *A*, *C*; c_5-concentrația *AC* în stratul difuz M_1; c_6-concentrația *AC* în *ML*; c_7-concentrația *AC* în stratul M_2; c_8-concentrația *AC* la interfața F_2; C_9-concentrația *A* cedată fazei S_2; c_{10}-concentrația *A* în stratul difuz S_2; c_{11}-concentrația *A* din faza apoasă receptor; C_1-concentrația carrier la interfața F_2; C_2-concentrația carrier în strat difuz M_2; C_3 – concentrația carrier în strat *ML*; C_4-concentrația carrier în strat difuz M_1 și C_5-concentrația carrier la interfața F_1.

Specia chimică A va fi preluată la interfața F_1 de către carrier și transportată la interfața F_2, unde este cedată fazei receptor. Faza sursă cedează specia A, iar faza receptor se îmbogățește cu aceeași specie. Gradul de concentrare în receptor poate fi condus până la valori de zeci sau sute de ori.

D. Domenii de aplicare ale ML suportate

ML suportate combină extracția cu solvenți cu procesele de stripare, într-o singură etapă și atrag atenția în mod special prin potențialul de aplicare care include: separarea, concentrarea și recuperarea unor specii chimice specifice, decontaminarea unor ape uzate, decontaminarea fluidelor biologice, analiza directă pentru anumiți compuși dintr-un amestec, purificarea unor produse farmaceutice etc.

Procesele industriale de tip separare selectivă includ tehnologii de separare a gazelor, de purificare a metalelor prețioase, de recuperare, concentrare, rafinare a metalelor, de separare a moleculelor chirale în industria farmaceutică de separare - purificare a unor molecule organice de sinteză.

În domeniul decontaminării apelor uzate, *ML* pot separa specii toxice, care trebuie înlăturate din apă, fără a fi necesar să se înlăture și elementele netoxice, datorită selectivității, puterii de extracție și de concentrare.

ML pot fi folosite la studii de modelare a transportului unor specii chimice caracteristice membranelor biologice.

Concluzii

ML pe suport reprezintă o tehnică de separare selectivă, rapidă, simplă și economică.

Pentru a realiza stabilitatea *ML* și un timp de viață lung este nevoie să se respecte următoarele condiții:

1) alegerea unui suport microporos cu stabilitate mecanică, chimică, termică, eventual biologică;

2) alegerea unei membrane cu anumite proprietăți fizico-chimice, structură chimică adecvată, stabilitate, viscozitate etc;

3) alegerea unui carrier, care să asigure o selectivitate înaltă și o viteză mărită a procesului;

4) menținerea condițiilor de exploatare stabilite.

Procesul de separare cu *ML* suportate prezintă interes pentru următoarele domenii: epurări de ape reziduale (cu posibilități de recuperare a unor ioni metalici sau a unor compuși organici); hidrometalurgie (separări de metale), purificarea unor ape subterane; decontaminarea unor fluide biologice; purificarea produselor farmaceutice; analiza unor fluide etc.

Bibliografie

1. WAY, J.D., NOBLE, R.D., FLYNN, T. M. și SLOAN, E.D., J. Membr. Sci., **12**, 1982, p. 239
2. FLYNN, T.M. și WAY, J.D., N.B.S.I.R. 82-1675, 1982, p.1
3. BRENNEN, M.S., FANE, A.G. și FELL, C.J.D., A.I.Ch.E. Journal, **32**, nr. 9, 1986, p. 1558
4. GAIKAR, V.G. și SHARMA, M.M., Sep. Purif. Methods, **18**, nr. 2, 1989, p. 111
5. MARR, R. și KOPP, A., Int. Chem. Eng. **22**, nr. 1, 1982, p.44
6. PRASAD, R. și SIRKAR, K.K., Sep. Sci. Technol., **22**, nr. 2 și 3, 1987, p. 619
7. PRASAD, R. și SIRKAR, K.K., J. Membr. Sci., **50**, 1990, p. 153
8. CHAIKO, D.J. și OSSEC-ASARE, K., Sep. Sci.Techol.,**17**, nr.15, 1982-1983, p. 1659
9. MOLINARI, R., DRIOLI, E. și PANTANO, G., Sep. Sci.Techol.,**22**, nr. 12 și 13, 1989, p. 1015
10. BRYJAK, M., WIECZORAK, P., KAFARSKI, P. și LEJCZAK, B., J. Membr. Sci., **56**, 1991, p. 167
11. TERAMOTO, M., TEHNO, N., OHNISHI, N. și MATSUYAMA, H., Sep. Sci. Techol., nr. **24** nr. 12 și 13, 1989, p. 981
12. TSUNEDA, S., SAITO, K., FURUSAKI, S., SUGO, T. și OKAMOTO, J., J. Membr. Sci., **58**, 1991, p. 221
13. ARAKI, T. și TSUKUBE, H., Liquid Membranes Chemical Applications, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1990, p. 124
14. PRASAD, R. și SURKAR, K.K., J. Membr. Sci., **47**, 1989, p. 235
15. DRAXLER, J. și MARR, R., I.S.E.C, Institute for Chemical Engineering and Enviromental Technology, Technical University of Graz, 1990
16. IZATT, R.M., ROPER, D.K., BRUENING, R.L. și LAMB, J.D., J. Membr. Sci., **45**, 1989, p. 73
17. ZHU, C.Y. și IZATT, R.M., J. Membr. Sci., **50**, 1990, p. 319
18. NOBLE, R.D., Sep, Sci. Technol., **24**, nr. 15, 1989/1990, p. 1329
19. CHIARIZIA, R., J. Membr. Sci., **55**, 1991, p. 39
20. CHIARIZIA, R., J. Membr. Sci., **55**, 1991, p. 65
21. DE HAAN, A.B., BARTELS, P.V. și DE GRAAUW, J., J. Membr. Sci., **45**, 1989, p. 281
22. IZATT, R.M., BRUENING, R.L., BRUENING, M.L., LINDH, G.C., și CHRISTENSEN, J.J. Anal. Chem., **61**, nr. 10, 1989, p. 1140
23. VLĂDEA, R., DALEA, V. și MÂȘU, S., Rev. Chim. (București), **41**, nr. 1-3, 1991, p.53

Intrat în redacție: 16 IV 1992

ION AVRAM
ION CRISTESCU
MARIUS PECULEA

Determinarea capacităţii de adsorbţie a azotului din hidrogen pe cărbune activ la temperatura de 45 K

CZ: 66. 074. 36

It is presented an experimental cryogenical plant for determining the adsorbtion capacity of active charcoal.
As a method was used the desorption, operated sequentially, measured in calibrated volumes and totalizing gas quantity during the experimental procedure.
For the temperature of 45 K, a pressure of 0,25 MPa and the binary mixture hydrogen - nitrogen, the adsorbtion capacity was of 1235 Ncm3 nitrogen per gram of active charcoal.

Instalaţiile criogenice necesită gaze de o foarte înaltă puritate, în special cele cu lichefiere continuă, de exemplu instalaţia de separare izotopică a hidrogenului prin distilare. Pentru acest tip de instalaţie, simpla adsorbţie a azotului la temperatura lui de lichefiere nu este suficientă, aşa că trebuie apelat la adsorbţia sub această temperatură.

Urmărind schema unei instalaţii pentru distilarea hidrogenului lichid, apare posibilitatea răcirii unui adsorber la temperatura de 45 K, aşa că devine interesantă cunoaşterea capacităţii de adsorbţie a cărbunelui activ indigen la acestă temperatură, pentru a putea proiecta un echipament corespunzător.

În această ordine de idei s-a realizat o instalaţie experimentală, care să reproducă, cât mai aproape de realitate, condiţiile de operare a instalaţiei de referinţă, pe care să se determine capacitatea de adsorbţie a azotului din hidrogen, la temperatura de 45 K, pe cărbune activ.

Instalaţia experimentală

Instalaţia experimentală, a cărei schemă este prezentată în figura 1, are două circuite: un circuit de hidrogen pentru măsurarea capacităţii de adsorbţie a cărbunelui activ la temperatura de 45 K şi un al doilea circuit de hidrogen pentru răcirea adsorberului.

În circuitul de măsură hidrogenul este pompat cu un compresor cu membrană metalică $K1$, dispus între două vase tampon $V1$ şi $V3$, pentru eliminarea pulsaţiilor de debit. Răcirea gazului este realizată succesiv, întâi în recuperatorul $E1$, apoi în serpentina $E3$ imersată în azot lichid şi în final în schimbătorul de căldură $E5$.

Hidrogenul în circuitul de răcire este de asemenea pompat printr-un compresor cu membrană metalică $K2$, similar, dispus între două vase tampon $V2$ şi $V4$ şi este răcit succesiv în recuperatorul $E2$, în serpentina $E4$ imersată în azot lichid şi serpentina $E6$ imersată în hidrogen lichid. În schimbătorul de căldură $E5$ se realizează răcirea finală a hidrogenului din circuitul de măsură, cu ajutorul hidrogenului din circuitul de răcire. Cele două băi de azot şi de hidrogen lichid sunt alimentate în circuit închis, de un lichefiator de azot LN şi respectiv de un lichefiator de hidrogen LH. Ambele lichefiatoare sunt dispuse în exteriorul instalaţiei experimentale şi sunt controlate în funcţie de nivelul de lichid L.

Circuitul de măsurare, în care este inclus adsorberul AH încărcat cu cărbune activ, este prevăzut cu un sistem de analiză şi măsură, format din vasele standard $V5$ şi $V6$ şi gaz cromatograful GC. Pompa de vid $K3$ este folosită pentru evacuarea gazului desorbit din vasul $V5$. Acelaşi circuit de măsură este prevăzut cu un sistem de urmărire a azotului gazos, respectiv o sursă de azot N şi un sistem de purificare şi dozare DN, prin care se alimentează vasul tampon $V1$. Pentru asigurarea unei operări fără perturbaţii, concentraţia de azot în hidrogen este controlată prin adsorberul AN, dispus în baie de azot lichid şi plasat în faţa adsorberului de testare AH.

Ing.fiz. ION AVRAM, ing.fiz. ION CRISTESCU şi dr.ing.MARIUS PECULEA, Institutul de Criogenie şi Separări Izotopice. Rm. Vîlcea

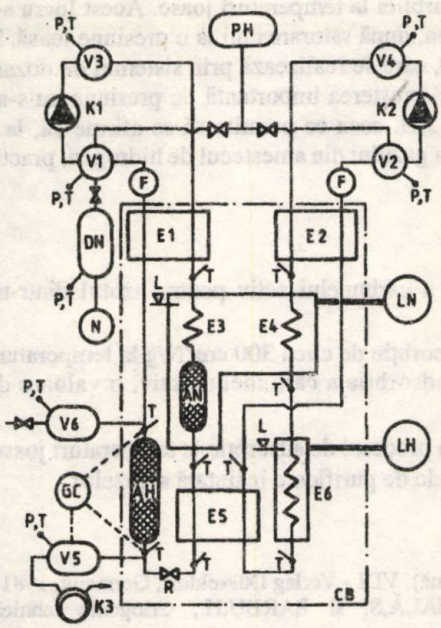


Fig.1. Schema instalației experimentale pentru determinarea capacității de adsorbție a azotului din hidrogen, pe cărbune activ, la temperaturi joase

Alimentarea cu hidrogen a întregii instalații este asigurată prin intermediul purificatorului *p*H, prin care se realizează și presiunea de lucru, care poate fi variată prin robinetul *R*. Instalația criogenică este dispusă într-un "cold box" *CB*, menținut la o presiune de 10^{-5} bar.

Punctele de măsură a temperaturilor *T*, a presiunilor *P* și a debitelor *F* sunt indicate în schema din figura 1.

Operarea instalației

Cărbunele activ, de proveniență indigenă, este încărcat în adsorberul *AH*, de formă cilindrică cu Ø 27 x 300 mm, având o masă de 65,5 grame. Debitul de hidrogen în circuitul de măsură a fost de 1 m^3N/h, la o presiune de operare de 0,25 MPa și o temperatură de 45 K. În aceste condiții viteza gazului prin adsorber a fost de 35 mm/s și a fost aleasă prin medierea încărcării secțiunii și a căderii de presiune pe umplutura adsorberului.

Au fost efectuate măsuratori pe o perioadă de 146 h, din care 10 h a reprezentat atingerea stării staționare, caracterizată practic prin temperaturi constante, respectiv 43 K la intrarea în adsorberul *AH* și 46 K la ieșire.

În tot timpul experimentării debitul de hidrogen din circuitul de răcire a fost de 2,5 m^3N/h.

Pentru realizarea condițiilor experimentale azotul a fost dozat prin sistemul N-*DN*, astfel ca testul să decurgă fără perturbații, datorită blocărilor, respectiv s-a menținut valoarea presiunii parțiale a lui la 10^3 Pa în fața schimbătorului *E* 5. Față de o zestre a hidrogenului în instalație de 2 m^3N și un debit de 1 m^3N/h, debitul de azot a fost de 0,084 1N/min, și a fost realizat prin introducerea 1 1N la un interval de 12 min.

Perioada de adsorbție a fost determinată prin controlul prezenței azotului după adsorberul *AH* și a fost de 146 h.

Determinarea cantității de azot adsorbit a fost realizată indirect, prin desorbția lui. Astfel, la finele perioadei de adsorbție, adsorberul *AH* a fost izolat de instalație și pus apoi în legatură cu vasul V5. Vasul V5 a fost inițial calibrat la un volum de 10 l și menținut sub vid. Prin umpleri succesive ale vasului *V* 5 până la o presiune de 0,3 MPa și analizată concentrația amestecului, a fost posibilă determinarea cantității de azot adsorbit. Pentru reducerea timpului de adsorbție, ca și pentru măsurarea întregii cantități de azot adsorbit, adsorberul *AH* a fost spălat cu hidrogen purificat alimentat din vasul V6, care apoi a fost captat și analizat în vasul V5. După fiecare umplere a vasului *V* 5 acesta a fost evacuat prin pompa *K* 3. Cantitatea de azot adsorbit, în unități normale de volum, a fost determinată cu relația:

$$v = V\sum_{i}^{n}\frac{p_i T_0}{p_0 T_i}(1 - C_H) \qquad (1)$$

unde: *V* reprezintă volumul calibrat al vasului *V* 5;

p_i, T_i – presiunea și temperatura gazului la sfârșitul umplerii vasului;

p_0, T_0 – presiunea și temperatura stării normale:

C_H – concentrația hidrogenului din amestec;

n – numărul umplerilor succesive ale vasului *V* 5.

Măsurătorile de concentrație ale amestecului binar N_2/H_2 au fost făcute cu un gaz-cromatograf, urmele de azot fiind detectate la un nivel inferior de 25 ppm. Coloana cromatografică a avut ca umplutură sită moleculară 5 Å, operată la 90°C și detectorul conductometric menținut la 120°C.

Cantitatea de azot adsorbită, determinată după relația (1) și mediată pentru patru seturi de măsurători a fost de 80,89 1N, ceea ce a prezentat o capacitate de adsorbție, pentru cărbunele activ la 45 K de:

$$a = \frac{80,89 \cdot 10^3}{65,5} = 1235 \quad cm^3N/g \qquad (2)$$

S-a urmărit experimental influența presiunii asupra adsorbției la temperaturi joase. Acest lucru s-a realizat prin urmărirea variației concentrației de azot în hidrogen, după saturarea lui la o presiune joasă, în același timp oprind alimentarea cu azot a circuitului de măsură, care se realizează prin sistemul de dozare N - *DN* și mărind continuu presiunea până la 1 MPa. Cu toată creșterea importantă de presiune nu s-au observat modificări ale concentrației de azot după adsorberul *AH*, ceea ce permite să se afirme că, la o temperatură de 45 K, presiunea, asupra procesului de adsorbție a gazului din amestecul de hidrogen, practic nu are o influență vizibilă.

Concluzii

Experiența confirmă creșterea capacității de adsorbție a cărbunelui activ pentru azotul dintr-un curent de hidrogen, odată cu scăderea temperaturii.

Prin măsurători anterioare s-a obținut o capacitate de adsorbție de circa 300 cm^3N/g la temperatura de 77 K. Măsurătorile recente indică, pentru capacitatea de adsorbție a cărbunelui activ, o valoare de 1235 cm^3N/g la temperatura de 45 K.

Experiența confirmă influența insignifiantă a presiunii în procesul de adsorbție la temperaturi joase. Datele experimentale pot fi utilizate cu succes în procesele de purificare înaintată a gazelor.

Bibliografie

1. FREY,H. și HAEFER,R.A., Low temperature technology (in germană), VDI - Verlag Düsseldorf, Germany, 1981
2. STAMATESCU,C., PECULEA,M., RADCENCO,V., PORNEALĂ,S. și BARBU,H., Criogenie tehnică, Ed.Tehnică București, România, 1982
3. MALKOV,M.P., Deuterium separation from hydrogen through the deep cooling method (în rusă), Ed. Gosatomatizdat Moskva, Soviet Union, 1961
4. STRĂTULĂ,C., Purificarea gazelor, Ed.Științifică și Enciclopedică, București, România, 1984

Intrat în redacție: 18 XII 1992

Brevete

COMBINAȚII COMPLEXE HETERONUCLEARE ÎN SISTEMUL Co-Cu

Brevet RO nr. 105 896

Int. Cl.[5]: B01J 31/20

Invenția se referă la unele combinații complexe heteronucleare în sistemul Co-Cu, cu liganzi organici. Combinațiile complexe, conform invenției, conțin două centre metalice (ionul cobalt (II) și ionul cupru (II)), iar drept liganzi funcționează anionul oxalat și bazele organice 1,10-fenantrolina sau 2,2'-dipiridil, caracterizate prin formula $CoCu(C_2O_4)_2.2L$, unde L=2,2'-dipiridil, 1,10-fenantrolină. Combinațiile complexe realizate conform invenției, prezintă următorul avantaj:

-posedă activitate catalitică la oxidarea cu aer sau oxigen a aldehidelor alifatice inferioare.

MIHAI CONTINEANU

Studiul speciilor radicalice formate la radioliza $SrSeO_3$ policristalin

CZ: 541. 127. 1

The paper presents the spin densities in the p-orbitals of the oxygen and selenium atoms, calculated from the RPE spectra of the SeO_2 - radical, formed in the polycrystalline $\gamma SrSeO_3$ radiolysis. An adequate radiolysis mechanism is proposed, based on the experimental data obtained.

Rezultatele radiolizei γ a triseleniților de Li și Cs, precum și a seleniților de Ca și Ba, au fost publicate mai de mult de Medvedev [1].

Symons și colaboratorii [2] au cercetat prin RPE pulberele policristaline ale seleniților de Na, K și selenitul de K iradiate γ punând în evidență formarea unor radicali ioni de tipul : SeO^-_4, SeO^-_3, SeO^-_2.

Spitzin și colaboratorii [3] explică procesul de radioliza a seleniților de Ca și Ba printr-un șir de reacții de ionizare și excitare. Folosind tehnica RPE, Maria Constantinescu [4] studiază pe larg radioliza unor oxanioni ai elementelor de tranziție, semnalând atât anumite regularități, cât și influența diferiților factori asupra spectrelor înregistrate.

În această lucrare se prezintă rezultatele obținute prin RPE, la studiul radiolizei γ a $SrSeO_3$ policristalin în scopul caracterizării proprietăților spectrale și a comportării termice a centrilor paramagnetici de tipul SeO^-_2.

Partea experimentală

Probele policristaline de $SrSeO_3$ au fost iradiate la temperatura camerei cu o sursă de radiații γ cu activitatea de $6 \cdot 10^{12}$ Bq, cu doze de ordinul 10^4 Gy/h. Măsurătorile RPE ale probelor iradiate au fost înregistrate la un spectrometru ART 5, care operează în banda X, având modulația în înalta frecvență, de 100 KHz. Determinarea factorului g s-a făcut folosind drept etalon ionul de Mn^{2+} în matrice de CaO.

Spectrele de reflexie au fost înregistrate la un spectrofotometru Pye-Unicam SP-1800 prevăzut cu dispozitiv de reflexie. Ca referință la probele iradiate s-a folosit $SrSeO_3$ neiradiat.

Rezultate și discuții

Prin iradierea la temperatura camerei a probelor policristaline de $SrSeO_3$ se obțin spectre RPE intense, asimetrice (parametri spectrali: $g_x = 1{,}9955$, $g_y = 2{,}0245$, $g_z = 2{,}0008$) ca cele din figura 1.

Pe baza valorilor parametrilor spectrali determinați experimental și în concordanță cu datele din literatură[1-3], spectrele înregistrate provin de la radicali de tipul SeO^-_2. Lucrându-se la amplificări mari (fig.2) s-a reușit să se pună în evidență existența unei structuri hiperfine, care provine din interacția electronului nepereche cu momentul magnetic al nucleului de Se^{77} (abundența naturală 7,6% și I=1/2). Un asemenea spectru este ilustrat în figura 2.

Luând în considerare partea izotropă a cuplajului hiperfin $A_{izo} = 163G$ și folosind pentru constanta de cuplaj izotropă valoarea $A_o = 4810$ G[5] pentru o ocupare de 100% a orbitalului 4S din atomul de Se, s-a calculat densitatea de spin a electronului impar găsindu-se o valoare de 0,00954. De asemenea, folosind partea anizotropă a cuplajului hiperfin calculată pe baza datelor experimentale, $A_x = 292G$, $A_y = 107G$, $A_z = 89G$ și luând pentru valoarea teoretică a interacției hiperfine anizotrope un electron 4p în Se, Bo = 134 G, s-au calculat densitățile de spin ale electronului nepereche în orbitalii 4p ai seleniului găsindu-se 0,0422 în orbitalul $4p_x$ și 0,502 în orbitalul $4p_z$. Distribuția electronului impar are loc astfel: 57,8% în orbitalii 4s, $4p_x$, $4p_z$ ai seleniului, restul de 42,2% în orbitalii p_z ai atomilor de oxigen, deci 21,10% în fiecare din ei.

Rezultatele acumulării radicalilor cu doza integrală sunt prezentate în graficul din figura 3.

Conf.dr.chim. MIHAI CONTINEANU, Universitatea București. Facultatea de Chimie

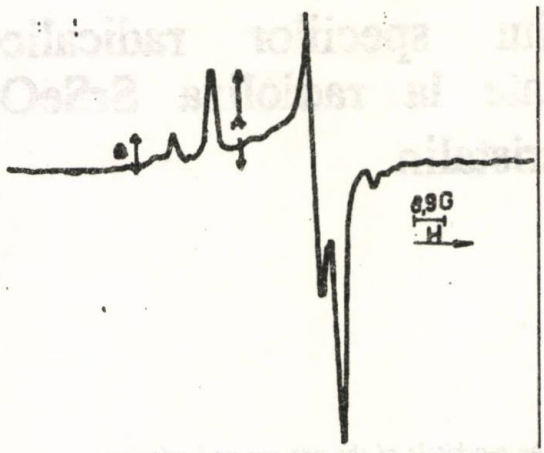


Fig.1.Spectrul RPE al unei probe policristaline de $SrSeO_3$ iradiată γ la temperatura camerei şi înregistrată la aceeaşi temperatură

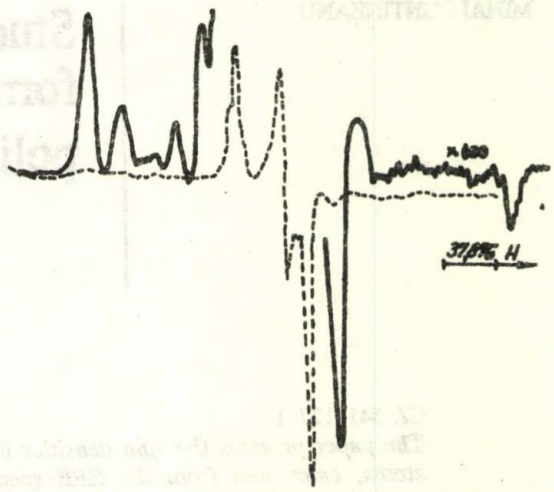


Fig.2.Spectrul RPE al unei probe policristaline înregistrată la amplificări diferite

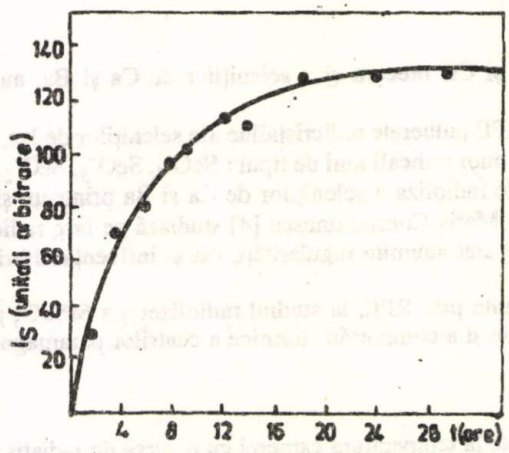


Fig. 3. Dependenţa intensităţii semnalului RPE funcţie de doza integrală la iradierea γ a $SrSeO_3$

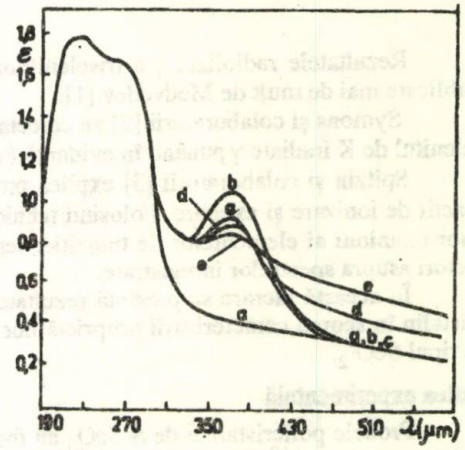


Fig.4. Spectrul de reflexie al unei probe de $SrSeO_3$

Din grafic se constată că, dependenţa intensităţii semnalului funcţie de doza absorbită prezintă o variaţie lineară pentru timpi scurţi de iradiere, pentru ca la timpi lungi, de aproximativ 20 h, să se atingă un palier. Această comportare relevă faptul că, la iradiere, pe lângă procesul de formare a radicalilor intervine şi procesul de dispariţie, care devine semnificativ la timpi lungi de iradiere.

La probele γ iradiate s-au efectuat şi spectre de reflexie. În figura 4 se poate vedea spectrul de reflexie obţinut de la o probă de $SrSeO_3$ neiradiată (a) şi iradiată (b).

Din spectrul de reflexie se vede că $SrSeO_3$ are o bandă de absorbţie necaracteristică cuprinsă între 190-300 nm, aceeaşi pentru proba iradiată şi neiradiată. La proba iradiată apare însă o bandă de absorbţie cuprinsă între 310-440 nm, cu un maxim la 375 nm, care este atribuită speciilor radicalice formate la iradiere. În adevăr, acest maxim creşte cu doza de iradiere. Pentru a ne convinge că maximul înregistrat nu se datoreşte unor eventuali centri de colorare, care s-ar forma la radioliză, s-a procedat la albirea optică a probelor, care au fost în prealabil iradiate γ, nu s-a detectat nici o modificare în structura spectrului. Mai mult, încălzind probele iradiate la diverse temperaturi şi înregistrând spectrele de reflexie s-a observat o scădere a maximului de la 375 nm, concomitent cu dispariţia speciei radicalice din sistem. Totodată, se produce şi o deplasare pe verticală a întregului spectru, care se datoreşte formării de Se roşu elementar, în urma încălzirii probei. În adevăr, spectrul de reflexie al Se roşu elementar se prezintă ca o bandă foarte largă, care se întinde pe întreg domeniul din U.V.vizibil fără un maxim caracteristic. S-a urmărit influenţa Se roşu asupra spectrului de reflexie al probelor iradiate de selenit, adăugând din exterior cantităţi determinate de seleniu şi s-a constatat că poziţia maximului benzii de observaţie caracteristică radicalilor formaţi radiolitic nu se schimbă, înregistrându-se numai o deplasare a întregului spectru în sensul creşterii extincţiei.

Din graficul ilustrat în figura 4 se observă că deja la temperatura de 150°C, această deplasare este sesizabilă, pentru ca la 250°C ea să devină apreciabilă. Această comportare dovedeşte că dispariţia termică a radicalilor are drept urmare formarea Se roşu elementar.

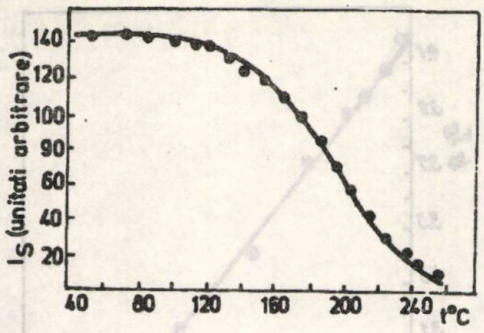


Fig.5.Variaţia izocromă a intensităţii semnalului RPE

Pentru a studia stabilitatea termică a radicalilor formaţi, s-a înregistrat izocrona de reacţie. Pentru aceasta, o probă iradiată s-a încălzit câte 5 min. din 10 în 10°C, la diferite temperaturi cuprinse între temperatura camerei şi temperatura de dispariţie completă a radicalilor. Rezultatele obţinute sunt prezentate în graficul din figura 5.

Variaţia intensităţii semnalului funcţie de temperatura de încălzire arată că este vorba de un proces de dispariţie, care începe la 120°C şi se termină în jur de 260°C. Din grafic se observă că intervalul de temperatură, în care are loc recombinarea radicalilor, este destul de larg, ceea ce dovedeşte că specia paramagnetică respectivă are stabilitate termică foarte mare.

Atât spectrele de reflexie, cât şi izocrona de reacţie au arătat că speciile radicalice formate la radioliza probelor de $SrSeO_3$ dispar la încălzire prin procesele descrise în mecanismul de reacţie. Trebuie menţionat faptul că, dacă se compară stabilitatea termică a radicalului SeO^-_2 format la radioliza $SrSeO_3$ cu stabilitatea aceleiaşi specii provenite însă de la iradierea seleniţilor metalelor alcaline se constată o stabilitate termică mult mai mare în primul caz faţă de al doilea.

Pe baza rezultatelor obţinute prin RES şi a spectrelor de reflexie se poate schiţa o secvenţă radiolitică în care procesele primare constau din formarea ion radicalului SeO^-_3 şi a moleculelor excitate (SeO_3^{2-}). Sub acţiunea radiaţiilor o parte din radicalii SeO_3^- se transformă în radicalii SeO_2^-. Aceştia din urmă pot proveni şi din descompunerea moleculelor excitate de $(SeO_2^{2-})^*$

$$SeO_3^{2-} \longrightarrow \begin{cases} SeO_3^- + e^- \dashrightarrow SeO_2^- + O \\ (SeO_3^{2-})^* \dashrightarrow SeO_2^- + O^- \end{cases}$$

Cinetica dispariţiei termice a centrilor paramagnetici de tip SeO_2^- arată o comportare interesantă şi anume scăderea ordinului de reacţie cu creşterea temperaturii. În tabelul 1 sunt prezentate intervalele de temperatură, ordinele de reacţie şi energiile de activare corespunzătoare.

Este important de precizat că valorile energiilor de activare obţinute la recombinarea termică a radicalilor formaţi la radioliza $SrSeO_3$ sunt mai mici decât valorile energiilor de activare pentru dispariţia termică a aceleiaşi specii, care se formează la iradierea unor seleniţi ai metalelor alcaline[6]. Variaţia ordinului de reacţie cu temperatura s-ar putea explica prin traparea diferită a radicalilor în reţeaua cristalină respectivă. În adevăr, cu creşterea temperaturii are loc creşterea mobilităţii radicalilor trapataţi în reţea, ceea ce explică scăderea energiei de activare. De altfel, reţeaua cristalină a $SrSeO_3$ este stabilă până la 300°C, aşa cum indică curba DTA.

Iradierea la temperatura camerei a probelor de $SrSeO_3$ a pus în evidenţă prezenţa în spectrul RPE a radicalului SeO_3^- al cărui spectru se suprapune peste cel al radicalului SeO_2^-. Identificarea celor două tipuri de centrii paramagnetici s-a făcut pe baza parametrilor spectrali[7].

În prezenta lucrare se aduc dovezi suplimentare despre existenţa şi comportarea termică a acestui radical. În spectrul înregistrat în figura 1, componenta A apaţine radicalului SeO_2^-, iar componenta B radicalului SeO_3^-. Se ştie că centrii de tip SeO_3^- sunt mai puţin stabili termic [4]. Acest lucru poate fi constatat urmărind în timp variaţia izotermă a componentelor A şi B. Astfel, în figura 6 se poate vedea că în timp ce intensitatea componentei A creşte, simultan are loc scăderea componentei B. În plus, maximul curbei A coincide cu minimul curbei B, ceea ce dovedeşte că între cele două specii radicalice trebuie să existe o legătură şi anume radicalul SeO_3^- este precursorul radicalului SeO_2^-.

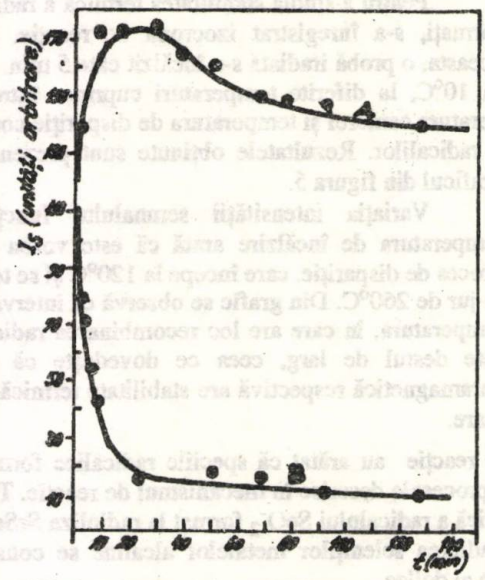


Fig.6. Variația în timp a intensității componentelor A și B din figura 1 la temperatura de 124°C

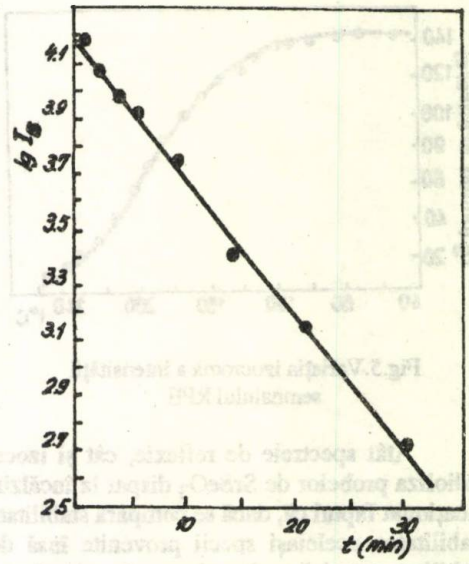


Fig.7. Reprezentarea lg I_B funcție de timp la 110°C.

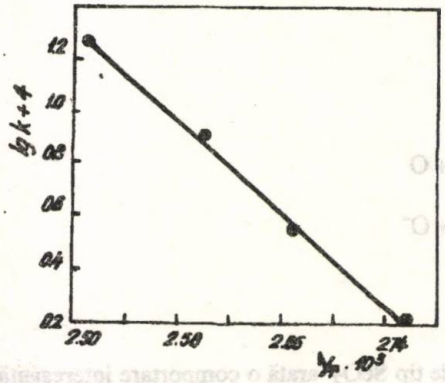


Fig.8. Reprezentarea de tip Arrhenius pentru specia radicalică B

Tabelul 1

PARAMETRII CINETICI PENTRU DISPARIȚIA TERMICĂ A RADICALILOR DE TIP SeO_2^-

Intervalul de temperatură	Ordin de reacție	Energie de activare E_a (Kcal/mol)
124,8 – 180,6	3	–
197,7 – 214,9	2	21
229 – 248,2	1,5	16,3
250 – 270,3	1	12,8

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR DE VITEZĂ PENTRU DISPARIȚIA TERMICĂ A RADICALILOR DE TIP SeO_3^-

t°C	88,2	102	110	124,5
$k \cdot 10^4$	1,66	3,75	8,33	19,4

Mai mult decât atât, trasând izotermele de reacție, ce exprimă dispariția centrilor paramagnetici de tip SeO_3^-, s-a constatat că această dispariție verifică o cinetică a ordinului unu, așa cum se poate vedea în figura 7, unde este reprezentat lgI_B (I_B-intensitatea semnalului corespunzător radicalului SeO_3^-) funcție de timp, la temperatura de 110°C.

În tabelul 2 se prezintă valorile constantelor de viteză calculate din pantele dreptelor obținute din reprezentări similare cu cele din figura 7, pentru temperaturile la care s-a lucrat.

Cu datele din tabelul 2 s-a efectuat reprezentarea tip Arrhenius, dată în figura 8, din care s-a calculat o energie de activare de 20 Kcal/mol. Rezultatele cinetice vin să confirme că centrii paramagnetici de tip SeO_3^-, formați la radioliza $SrSeO_3$, trec sub acțiunea temperaturii în centrii de tip SeO_2^- prin procesul :

$$SeO_3^- \rightarrow SeO_2^- + O$$

În ceea ce privește reacțiile de dispariție termică a centrilor paramagnetici pot fi formulate mai multe procese posibile, care să explice ordinele de reacție ale cineticilor verificate experimental. În funcție de intervalul de tempe-ratură, este preponderent unul din procesele menționate [7]:

S-a identificat cromatografic formarea O_2 la încălzirea probelor iradiate [6], ceea ce constituie un suport pentru mecanismul de reacție prezentat. În ceea

$$SeO_3^- \dashrightarrow SeO_2^- + O$$

$$SeO_2^- + O^- \dashrightarrow SeO_3^{2-}$$

$$SeO_2^- + SeO_3^- \dashrightarrow SeO_4^{2-} + Se + O^-$$

$$SeO_2^- + SeO_2^- \dashrightarrow \begin{cases} SeO_3^{2-} + Se + O^- \\ SeO_4^{2-} + Se \end{cases}$$

$$SeO_2^- \dashrightarrow Se + O_2^- \ (O_2 + e)$$

ce privește formarea Se la încălzirea probelor iradiate, aceasta a fost pusă în evidență în spectrele de reflexie, așa cum s-a arătat în figura 4. Într-un studiu anterior efectuat asupra unor seleniți ai metalelor alcaline [6] s-au adus argumente și pentru reacția electronilor trapați în rețea cu cationii:

$$Sr^{2+} + 2e^- \dashrightarrow Sr$$

Bibliografie

1. MEDVEDEV,A.A. și GROMOV,V.V., Himia Visokih energhii, **6**, nr.1, 1972, p.63
2. ATKINS,A.W., SYMONS, M.C.R. și WARDALE,H.W., J.Chem.Soc., 1964, p.5215
3. SPITÎN, V.I., MEDVEDEV,A.S., GROMOV,V.V. și STANKO,V.F., Dokl.Akad.Nauk.,**3**, nr.195, 1970, p.643
4. CONSTANTINESCU,M., Teză doctorat, 1981
5. KNEUBUHL,F.K., J.Chem.Phys., **33**, 1960, p.1074
6. CONTINEANU,M., CONSTANTINESCU,M., Rev.Chim., (București), **28**, nr.9, 1977, p.845
7. ZAITSEVA, N.G., CONSTANTINESCU,M., CONSTANTINESCU, O., GEORGESCU, R., CONTINEANU, M., NEGUESCU,I., AMOV,B. și DJAKOV,A., 6-th Tihany Sym. on Radiation Chemistry., 1986, p.229

Intrat în redacție : 16 I 1992

Cronică

Între 5-11 iunie 1994, a avut loc, în Germania, la Frankfurt pe Main manifestarea ACHEMA '94, organizată de Societatea Germană pentru aparate chimice, tehnică chimică și biotehnologie-DECHEMA. Cu această ocazie a avut loc și cea de-a 24 expoziție de aparatură și utilaje pentru chimie, cu participarea a 3009 firme din 30 de țări, care au etalat pe o suprafață de circa 156 000 m^2. În halele special amenajate au fost expuse, după o tematică bine gândită, următoarele: cercetare și inovații, literatură, informație, învățământ și mijloace de învățământ, tehnici de laborator și analize, construcții de utilaje, procedee mecanice, procedee termice, pompe, compresoare și armături, tehnici de ambalare și depozitare, tehnica securității muncii, tehnici de măsurare, reglare și proces, tehnica prelucrării materialelor, analiza materialelor și, în fine, microtehnică.

O mare atenție s-a acordat protecției mediului.

În cadrul manifestărilor organizate cu acest prilej, s-au prezentat comunicări în cadrul unor dezbateri, ședințe plenare și simpozioane, care au tratat un evantai larg de probleme actuale referitoare la: microtehnică, biotehnologie și biocatalizatori imobilizați, metode analitice, metode de protecție a mediului, stocarea energiei solare, obținerea energiei cu ajutorul apei, cataliză, tehnica prelucrării materialelor, construcții de aparate și utilaje, tehnici de măsurare, analize și conducerea proceselor, industrie alimentară etc. Din țara noastră s-a prezentat o singură lucrare, susținută de dl. A. Jurconi, intitulată "Impactul dezvoltării producției de bioalimente asupra structurii și calității cererii de alimente" în cadrul industriei alimentare.

ACHEMA '94 a reprezentat, totodată, și un punct de întâlnire a specialiștilor, care au putut lua contact nemijlocit cu ultimele noutăți din domeniul utilajelor și aparaturii din chimie, ccontribuind și la stabilirea unor contacte între parteneri.

C.- A. Ciocașu

ALEXANDRU WOINAROSCHY
MARIANA MIHAI

Simularea dinamică cu ajutorul modelelor neurale

CZ: 60. 023.: 681. 3

The human brain operation modelling essays and consequently, its operation simulation, have lead to a new field, that is of artificial neural networks. The attention this field enjoys is due to the practical applications corresponding to some complex matters, unsolvable or unefficiently solved by other methods. Among the various areas tackled (i.e. medicine, biology, economy, nucleary physics, robotics), the chemical engineering holds an important position by the pragmatism of its application and their volume. This paper presents, with the help of 2 examples, the utility of the dynamic models based upon neural networks, in the chemical processes simulation.

Modele dinamice

Obținerea modelelor de conducere a proceselor în regim dinamic este un subiect actual de larg interes în special datorită necesităților practice de conducere cu calculatorul a proceselor în timp real în regim on - line.

Primele astfel de modele, care au fost dezvoltate, sunt cele *teoretice*. Ele reprezintă de fapt ecuațiile de bilanț de proprietate scrise pentru respectivul proces în regim nestaționar. Aceste modele sunt valoroase din punct de vedere teoretic, dar nepracticate pentru conducerea proceselor (neputând fi utilizate ca modele de conducere a procesului). Un alt dezavantaj al acestor modele este acela că unele date nu sunt suficient cunoscute (constante cinetice, coeficienți de transfer, tipul de curgere). Din acest motiv în exploatare se folosesc modele mai simple, cum sunt cele de tip *convolutiv* [1].

Pentru prezentarea unui astfel de model se consideră un proces în regim dimanic cu un singur parametru de intrare x și un singur parametru de ieșire y, extinderea discuțiilor la variabile multiple neridicând nici un fel de probleme de principiu.

Valorile semnalului de intrare și ale răspunsului sunt înregistrate la diferite momente discrete în timp și utilizate în formularea modelului dinamic.

Răspunsul prezis pentru un model convolutiv la intervalul de timp $k+1$ este:

$$y_{k+1} = y_0 + \sum_{j=0}^{k} c_{k-j+1} x_j \qquad (1)$$

unde c_i sunt coeficienții de răspuns, iar x_j este semnalul de intrare la intervalul de timp j.

Calculul coeficienților c_i se face uzual prin metoda celor mai mici pătrate folosindu-se datele culese din proces pentru parametrii x_j și y_j. În general, se folosește un număr mare de coeficienți c_i (aproximativ 35). Ei sunt calculați off-line, iar apoi ajustați on-line.

Conf. dr. ing. ALEXANDRU WOINAROSCHY și ing. MARIANA MIHAI, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială

În utilizarea ecuației (1) pentru conducerea proceselor se desface răspunsul în două părți: una ce poate fi prezisă din intrările din trecut și alta ce depinde de intrarea prezentă și viitoare. Considerând momentul prezent intervalul de timp k, evoluția în viitor a răspunsului va fi:

$$\begin{bmatrix} \hat{y}_{k+1} \\ \hat{y}_{k+2} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ y_{k+N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{y}_{k+1} \\ \bar{y}_{k+2} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \bar{y}_{k+N} \end{bmatrix} + C \begin{bmatrix} x_k \\ x_{k+1} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ x_{k+M} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} d \\ d \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ d \end{bmatrix} \tag{2}$$

unde matricea C este:

$$\begin{bmatrix} c_1 & & & & \\ c_2 & c_1 & & & \\ \cdot & \cdot & & & \\ \cdot & \cdot & & & \\ \cdot & \cdot & & & \\ c_N & c_{N-1} & \cdot & \cdot & c_1 \\ \cdot & \cdot & & & 0. \\ \cdot & \cdot & & & 0. \\ \cdot & \cdot & & & 0. \\ c_M & c_{M-1} & \cdot & \cdot & c_{M-N+1} \\ \cdot & \cdot & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & \cdot \\ c_M & c_M & \cdot & \cdot & c_M \end{bmatrix}$$

În ecuația (2) $\bar{y}_i$ sunt ieșirile prezise rezultate din intrările din trecut măsurate, iar y_i sunt ieșirile viitoare extrapolate. Vectorul d corespunde diferențelor dintre ieșirile curente și cele extrapolate la $t = k$. Diferența respectivă

$$d = y_k - y_k \tag{3}$$

este presupusă pentru intervalele de timp viitoare ca fiind constantă și adăugată la membrul drept al ecuației (2).

Dacă în ecuația (2) se înlocuiesc valorile y_i cu răspunsurile dorite d_i, aceasta poate fi rezolvată în raport cu valorile curente și viitoare ale intrării. Această soluționare se va face prin metoda celor mai mici pătrate întrucât uzual sunt mai puține valori x_i decât răspunsuri viitoare.

Un alt tip de modele sunt cele de conducere *adaptivă* [1]. Acestea se bazează pe următoarea ecuație:

$$y_{k+1} + \sum_{i=1}^{n} b_i y_{k-i+1} = \sum_{j=1}^{n} a_j x_{i-j+1} \tag{4}$$

De obicei numărul de parametri a_j și b_i ai unui astfel de model este sensibil mai mic decât numărul de coeficienți c_i din ecuația (2). Termenii a_j și b_i sunt estimați on - line și recursiv din datele culese din proces.

Modelele convolutive și adaptive se pot construi din date experimentale. Sunt mai rapide decât modelele teoretice și pot fi folosite în conducere, dar ele prezintă dezavantajul că în cazul oscilațiilor cu amplitudini mari nu dau rezultate bune.

Rețele neurale multistrat

O rețea neurală multistrat constă într-o structură de neuroni grupați în 3 sau mai multe straturi cu interconexiuni multiple [2,3]. Un neuron este o entitate capabilă să primească, să prelucreze și să transmită semnale. Neuronii se caracterizează prin următoarele cinci elemente: natura intrărilor în neuron; funcția de intrare, respectiv preprocesarea intrărilor; funcția de activare (sau de stare), ce determină starea internă a neuronului pe baza valorii totale a intrărilor; funcția de ieșire, ce determină răspunsul neuronului în baza stării sale de activare; natura ieșirilor din neuron.

S-au folosit următoarele notații:
x_i, $i = 1,\ldots,n$ - intrările în neuron;
w_i, $i = 1,\ldots,n$ - coeficienți de pondere;
h - funcția de intrare;
f - funcția de activare;
g - funcția de ieșire;
$x_T = h(x_1,\ldots,x_n)$ - valoarea totală a intrărilor;
$a = f(x_T)$ - starea de activare a neuronului;
$y = g(a)$ - ieșirea din neuron.

Intrările în neuron pot fi binare cu valorile -1, + 1 sau 0,1 sau pot fi continue, respectiv numere reale preferabil în domeniul 0,1 - 0,9.

Funcția de intrare h poate fi:
- de tip boolean;

$$\text{- liniară - } h(x_1,x_2,\ldots,x_n) = \sum_{i=1}^{n} w_i x_i \tag{5}$$

$$\text{- afină - } h(x_1,x_2,\ldots,x_n) = \sum_{i=1}^{n} w_i x_i - c \tag{6}$$

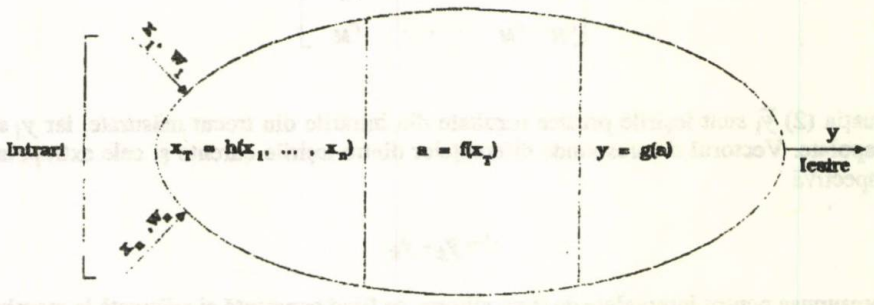


Fig. 1. Funcțiile din modelul general al neuronului artificial

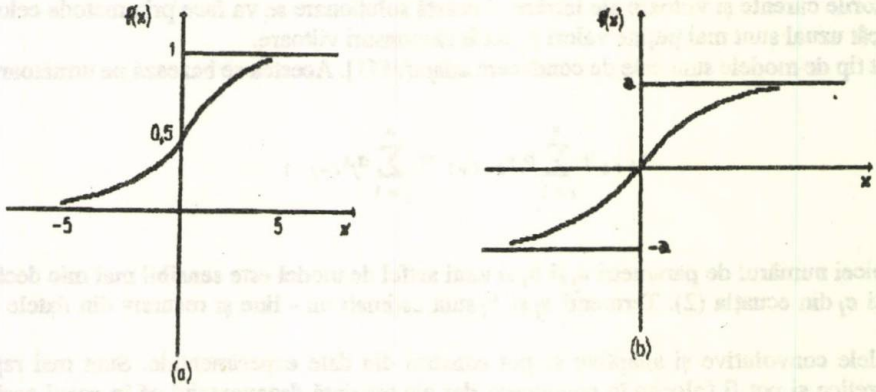


Fig. 2 .Funcții de activare sigmoide

Funcţiile lineară şi afină sunt cele mai frecvent utilizate. Termenul "-*c*" din funcţia afină poate fi implementat cu ajutorul unui neuron suplimentar ce transmite valoarea "-1" neuronului considerat. Acest lucru este util în cazul problemelor de învăţare, ce folosesc funcţii de activare cu prag.

Funcţia de intrare *h* poate fi de asemenea o funcţie polinomială de gradul 2 sau mai mare.

Funcţia de activare *f* poate fi o funcţie treaptă binară, o funcţie lineară cu prag sau o funcţie cu trepte multiple. Cele mai frecvent utilizate sunt funcţiile sigmoide (fig.2):

$$f(x) = \frac{1}{1+e^{-x}}, si, a\frac{e^{kx}-1}{e^{kx}+1} = f(x) \qquad (7)$$

De asemenea, funcţia de activare *f* poate fi şi o funcţie stochastică f(*x*) = 1cu probabilitatea 1/[1 + exp(-*x*/*T*)] sau 0. Parametrul *T* se numeşte temperatură. Cu cât *T* tinde către 0 funcţia tinde către funcţia prag.

Funcţia de ieşire *g* este funcţia identitate:

$$y = g(a) = a \qquad (8)$$

Deci, ieşirea din neuron este identică cu nivelul său de activare.

Mai mulţi neuroni interconectaţi între ei formează o reţea. Arhitectura reţelelor neurale poate fi de tipul total conectată (fiecare neuron conectat la toţi ceilalţi neuroni) sau local conectată (neuronii sunt conectaţi cu cei vecini).

În scopul facilitării implementării se utilizează reţele cu o structură regulată de conexiuni.

Din mai multe variante posibile ale reţelelor neurale cel mai frecvent tip utilizat în ingineria chimică este cel al reţelei multistrat cu algoritm de învăţare cu propagare inversă a erorii (fig. 3) [2].

În principiu o reţea neurală artificială multistrat conţine 3 sau mai multe straturi de neuroni: un strat corespunzând intrărilor, unul sau mai multe straturi "ascunse" ("hidden" în literatura originală) respectiv interioare şi stratul ieşirilor. Principiul arhitecturii reţelelor neurale multistrat este acela conform căruia un nod dintr-un strat este interconectat cu toate nodurile din straturile vecine şi cu nici un nod din stratul din care face parte. Conexiunile sunt într-un singur sens de la intrări către ieşiri. Funcţionarea neuronilor din reţea este conformă cu modelul general al neuronului artificial.

De regulă funcţia de activare pentru neuronii dintr-un strat este unică. În general pentru neuronii din stratul intrărilor funcţia de activare este funcţia identitate. Drept urmare pentru acest strat ieşirile sunt egale cu intrările, rolul stratului intrărilor fiind deci de a distribui semnalele de intrare către primul (sau unicul) strat interior. La straturile interioare şi de ieşire se folosesc de regulă, ca funcţii de activare, funcţiile sigmoide anterior expuse.

Fiecare strat intern şi stratul ieşirilor primeşte câte un semnal suplimentar de la un aşa-numit "nod de prag" (sau "bias" în literatura originală), care emite un semnal de ieşire constant, de obicei egal cu 1. Acest nod de prag are întrucâtva semnificaţia termenului liber din cadrul analizei de regresie.

Fiecărei legături dintre doi neuroni *i* şi *j* îi este asociat un coeficient de pondere w_{ij}

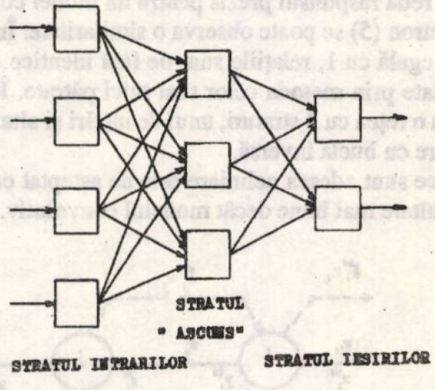


Fig. 3. Reţea multistrat

Numărul de neuroni ai stratului de intrare este egal cu numărul de semnale diferite primite de rețea, iar numărul de neuroni ai stratului de ieșire corespunde numărului de decizii sau răspunsuri diferite pe care trebuie să-l dea rețeaua. Numărul de straturi interne precum și de neuroni într-un astfel de strat este de regulă arbitrar, ajustabil pentru fiecare problemă în parte. În general nu se folosesc rețele cu mai mult de 3 straturi interne, în marea majoritate existând un singur strat intern.

În modul normal, direct de operare a rețelei aceasta propagă semnalele primite de neuronii de intrare, via straturile interioare către neuronii de ieșire. Pe respectivul traseu fiecare neuron execută funcțiile anterior descrise, respectiv de preprocesare a semnalelor de intrare, de activare și de transmitere a semnalului de răspuns.

Pentru ca rețeaua neurală să răspundă adecvat, în modul dorit, trebuie parcursă etapa de învățare a rețelei, care este un proces cu legătură inversă de ajustare a valorilor coeficienților w. Odată acest lucru realizat pentru un anumit semnal primit fiecare neuron va atinge o stare de activare staționară. Pe baza acestor activări adecvate, respectiva rețea poate efectua fie simulări de procese, fie clasifica semnalele primite. Natura adaptivă a rețelelor neurale artificiale multistrat permite deci ca ponderile să fie "învățate" prin experiență, în acest mod producându-se o autoorganizare.

Algoritmul de învățare cu propagare inversă a erorii, denumit și " Regula δ " constă de fapt în aplicarea metodei gradientului la minimizarea funcției obiectiv E (w) care este analitic derivabilă în raport cu toate ponderile w. Respectiva funcție obiectiv se definește în raport cu abaterile pătratice medii între ieșirile efective din rețea Y și cele dorite D pentru un set de intrări X în rețea:

$$E(\vec{W}) = \frac{1}{2}(\vec{Y} - \vec{D})^2 \qquad (9)$$

Deci, introducându-se în rețea un vector semnal X prin algoritmul de propagare directă al activărilor prin rețea, aceasta va da răspunsul Y, în timp ce răspunsul dorit asociat cu semnalul X este D. Răspunsul rețelei este deci cu atât mai favorabil cu cât Y tinde către D.

Regula δ este de fapt un algoritm pur deterministic. Dacă neuronii din straturile interne sunt conectați cu ponderi simetrice algoritmul nu poate demara, respectiv nu se produc modificări ale ponderilor conexiunilor reprezentând intrări în aceste straturi. Pentru a se evita acest lucru, respectivele valori inițiale w sunt setate aleator la valori cuprinse între $-c$ și $+c$, unde de regulă c este cuprins între 0,2 și 0,5.

Procesul de învățare conform algoritmului cu buclă inversă implică două faze (fig. 4). Mai întâi valorile de intrare sunt propagate în rețea în sens direct către neuronii de ieșire. Valorile de răspuns curente sunt confruntate cu cele dorite, rezultând câte un semnal de eroare pentru fiecare din neuronii din stratul de ieșire. Semnalul de eroare $\delta_j^{(p)}$ reprezintă diferența dintre starea de activare a neuronului j la pasul de învățare p și starea de activare dorită.

În faza următoare semnalele de eroare sunt propagate în sens invers prin rețea, calculându-se în acest mod semnalele de eroare corespunzătoare neuronilor din straturile interioare. În final are loc recalcularea coeficienților de pondere ai conexiunilor pe baza semnalelor de eroare ale neuronilor și a modificărilor respectivelor ponderi în pasul anterior de învățare.

Atingerea unor valori staționare ale activităților indică terminarea procesului de învățare.

În cadrul programelor comerciale de explorare de rețele neurale artificiale acest algoritm prezintă diferite variante. De exemplu: cu recalcularea ponderilor w la fiecare pas de învățare (algoritmul standard), cu calcul cumulativ al erorii pentru un număr specificat de seturi de date de învățare și în consecință recalcularea periodică a ponderilor w, cu eliminarea permanentă sau definitivă a legăturilor corespunzătoare unor valori în valoare absolută reduse ale ponderilor.

Confruntând relația care redă răspunsul prezis pentru un model convolutiv (1) cu relația de calcul a semnalului total de intrare în neuron (5) se poate observa o similaritate. Întrucât există un neuron de prag a cărui ieșire y_j este întotdeauna egală cu 1, relațiile sunt de fapt identice. De asemenea, atât coeficienții c_i cât și ponderile w_{ij} sunt calculate prin metoda celor mai mici pătrate. În consecință modelul convolutiv poate fi considerat echivalent cu o rețea cu 2 straturi, unul de intrări și altul de ieșiri, fără funcție de activare sigmoidă, cu algoritm de învățare cu buclă inversă.

Întrucât procesele chimice sunt adesea neliniare este de așteptat ca o rețea cu trei straturi și funcția de activare sigmoidă să dea rezultate mai bune decât modelul convolutiv.

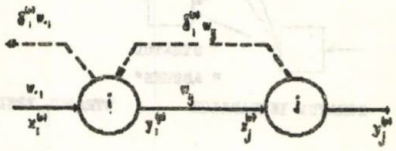


Fig. 4. Propagarea inversă a semnalului de eroare

Aplicații ale rețelelor neurale la simularea dinamică

În cadrul primului exemplu se studiază răspunsul dinamic (concentrația efluentă din reactor C_A) pentru un reactor cu amestecare perfectă operat în regim izoterm în raport cu fluctuațiile semnalului reprezentat prin concentrații de alimentare C_{A0}.

Parametrii reactorului considerat conform [4] sunt dați în tabelul 1.

Baza de date de învățare a fost obținută propunând o variație aleatoare a concentrației de alimentare în intervalul $C_{A0} \pm 0{,}2C_{A0}$. Valorile concentrației de alimentare, C_{A0} și ale răspunsului corespunzător, C_A obținute pe baza modelului reactorului cu amestecare perfectă, izoterm, în regim tranzitoriu [4] și utilizate pentru învățare sunt reprezentate în figura 5.

Pentru modelarea răspunsului C_A a fost utilizată o rețea neurală cu trei straturi, funcție de activare sigmoidă și algoritm de învățare cu propagare inversă a erorii, cu 15 neuroni în stratul de intrare și 5 neuroni în stratul de ieșire. Numărul neuronilor în stratul interior a fost variat între 5 și 15, cele mai bune rezultate obținându-se pentru rețeaua cu 13 neuroni în stratul interior. Aceasta se poate vedea din figura 6, unde s-a reprezentat eroarea medie pătratică în funcție de numărul de neuroni din stratul interior.

Deci rezultatele, care vor fi prezentate, sunt pentru rețeaua cu 13 neuroni în stratul interior.

Concentrația C_A a fost prezisă până la cinci pași în viitor. Pasul de timp utilizat a fost de 0,5 min.

Intrările în rețea se obțin prin mutarea ferestrei de valori ale concentrațiilor C_{A0} și C_A așa cum se arată în figura 7.

Tabelul 1

Parametrii utilizați în simulare	Valoare	Unitate de măsură
Volumul de reacție	1571	l
Debitul de alimentare	84,15	l/min
Concentrația medie de alimentare, $\overline{C}_{A0}$	0,28	mol/l
Constanta de viteză a reacției chimice	0,52	min^{-1}

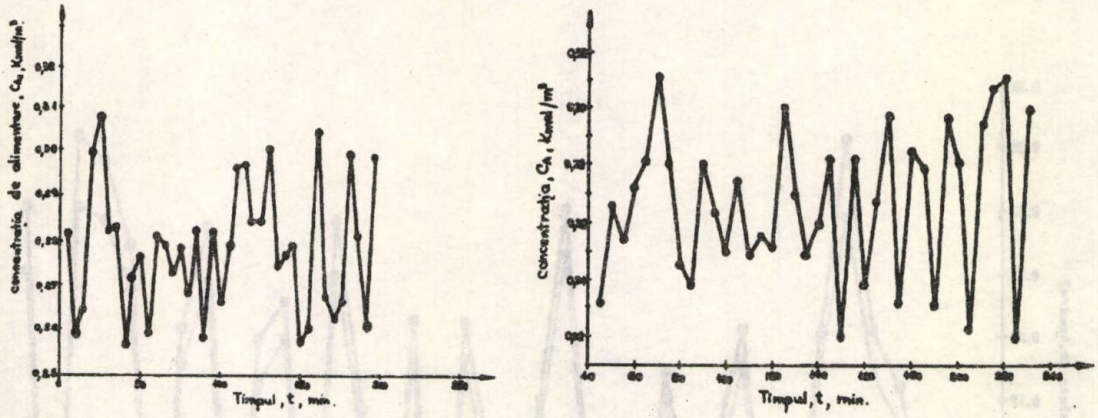


Fig. 5. Fluctuațiile semnalului de intrare și ale răspunsului pentru reactorul izoterm

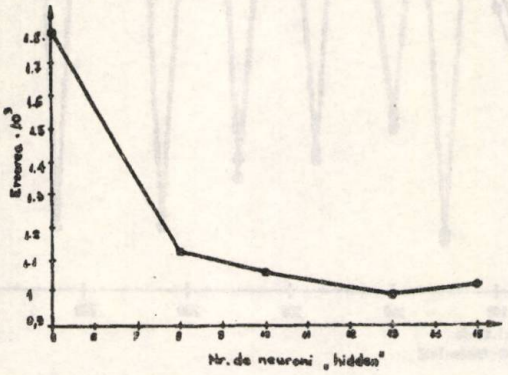


Fig. 6. Performanța rețelei în funcție de numărul neuronilor din stratul interior

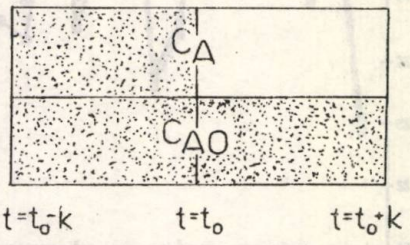


Fig. 7. Fereastra mobilă

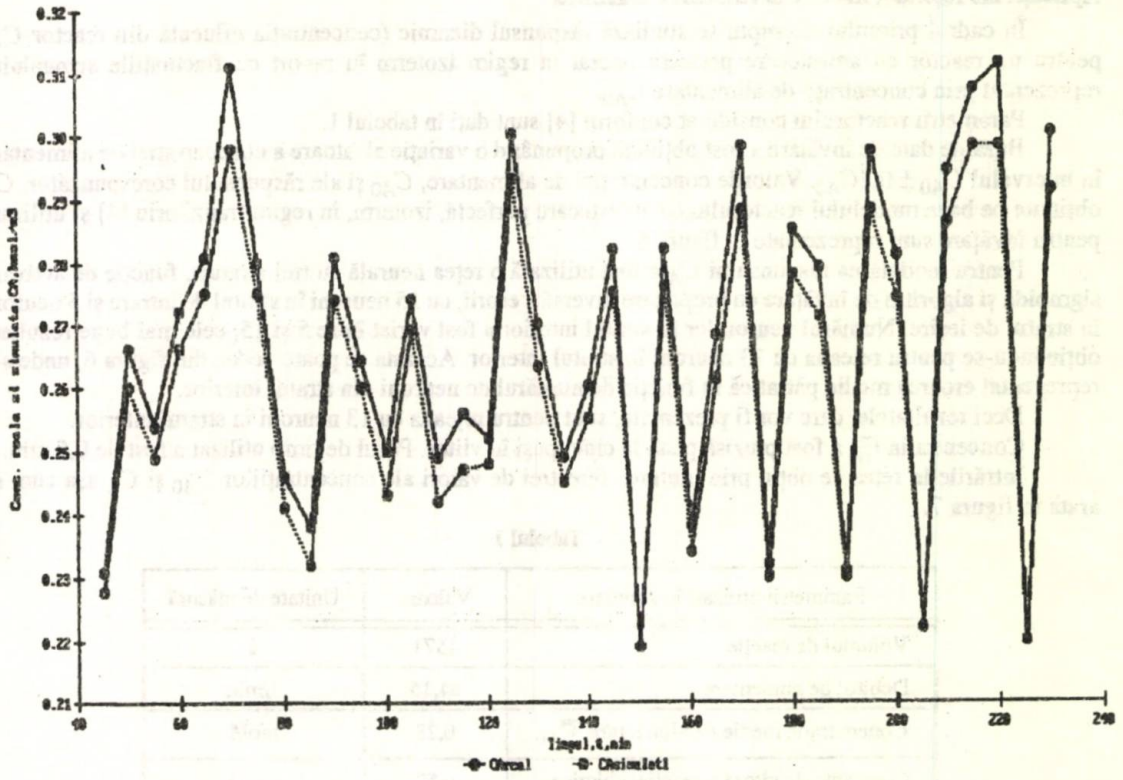


Fig. 8. Rezultatele învățării la primul pas de timp

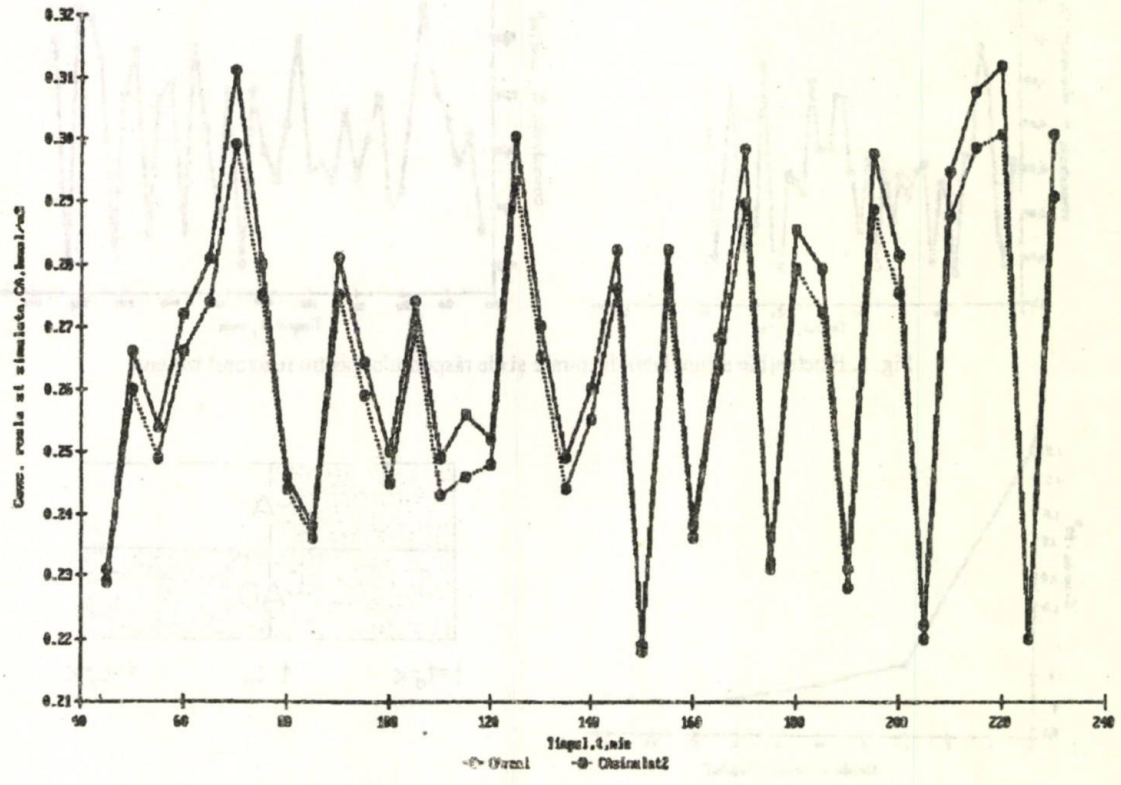


Fig. 9. Rezultatele învățării la al doilea pas de timp

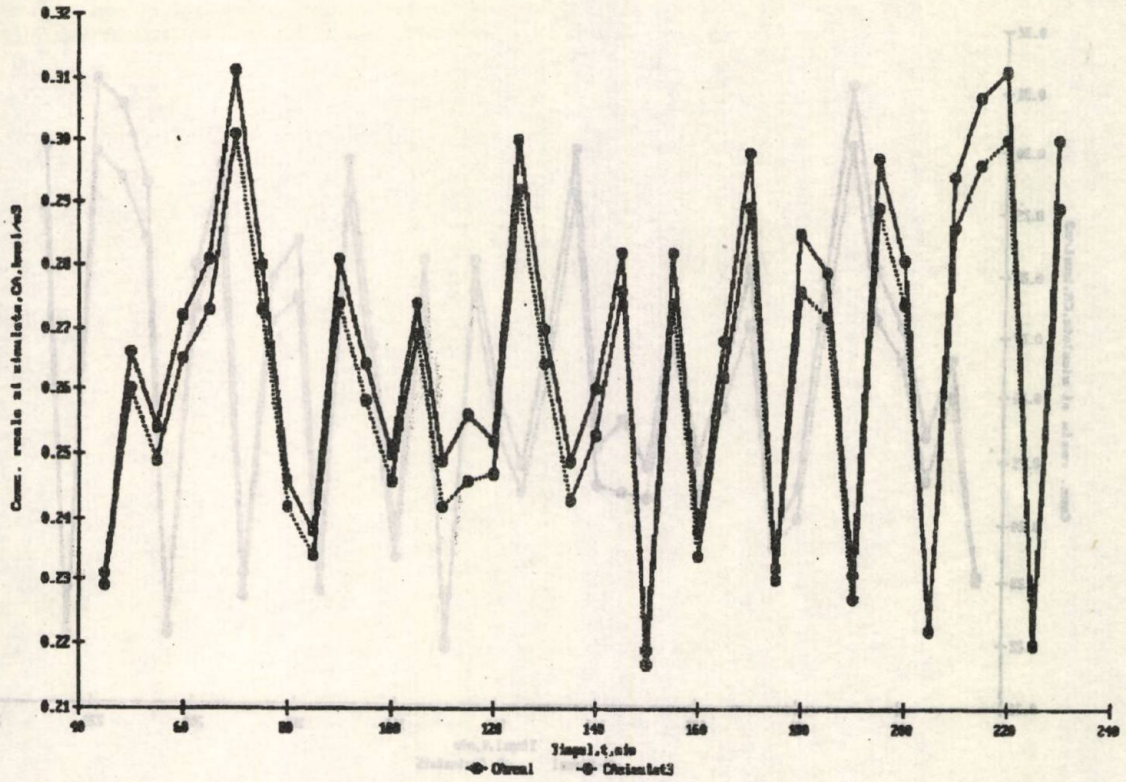


Fig. 10. Rezultatele învățării la al treilea pas de timp

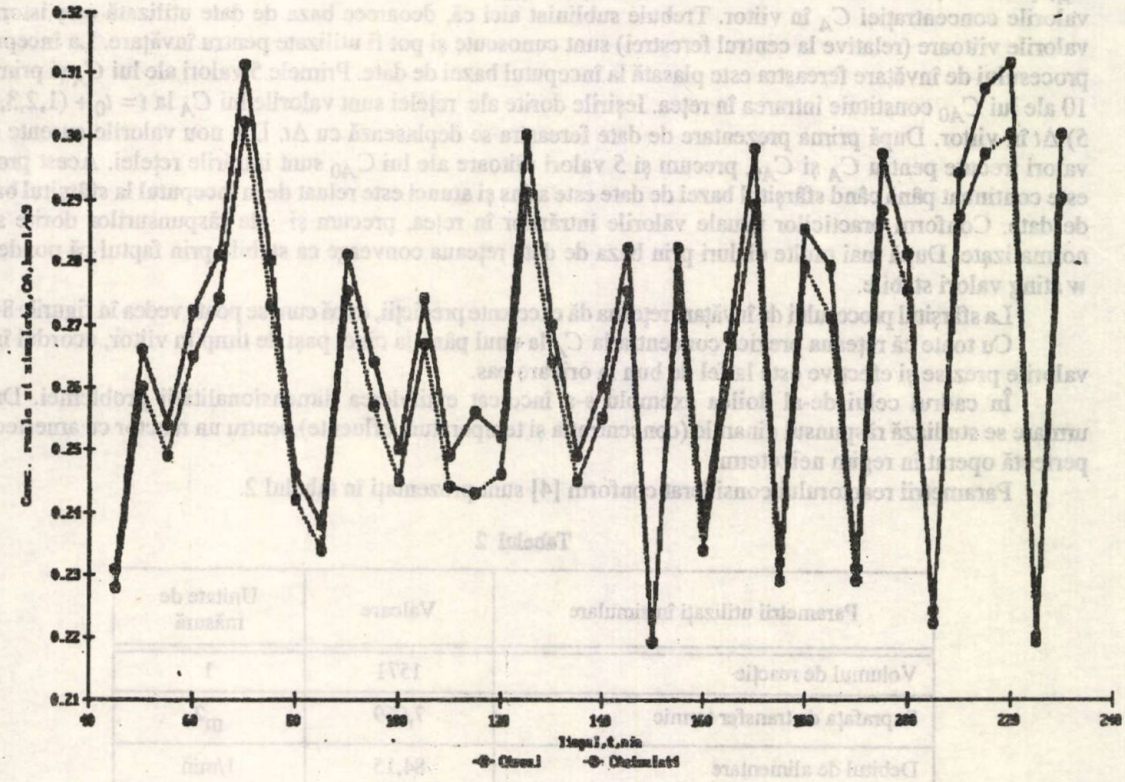


Fig. 11. Rezultatele învățării la al patrulea pas de timp

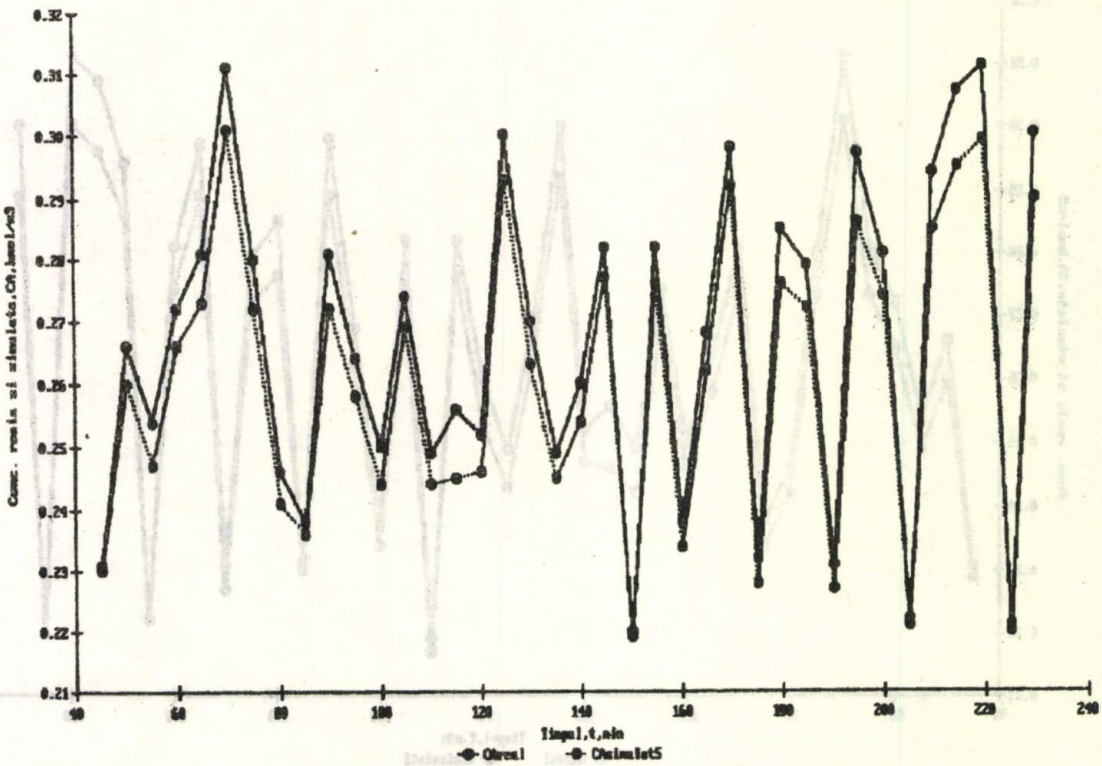


Fig. 12. Rezultatele învăţării la al cincilea pas de timp

Centrul ferestrei reprezintă timpul curent t_0. Valorile prezente şi trecute ale concentraţiilor C_{A0} şi C_A, precum şi valorile viitoare ale concentraţiei C_{A0} constituie intrările reţelei. Ieşirile din reţea sunt valorile concentraţiei C_A în viitor. Trebuie subliniat aici că, deoarece baza de date utilizată este istorică, valorile viitoare (relative la centrul ferestrei) sunt cunoscute şi pot fi utilizate pentru învăţare. La începutul procesului de învăţare fereastra este plasată la începutul bazei de date. Primele 5 valori ale lui C_A şi primele 10 ale lui C_{A0} constituie intrarea în reţea. Ieşirile dorite ale reţelei sunt valorile lui C_A la $t = t_0 + (1,2,3,4$ şi $5)\ \Delta t$ în viitor. După prima prezentare de date fereastra se deplasează cu Δt. Din nou valorile curente şi 4 valori trecute pentru C_A şi C_{A0}, precum şi 5 valori viitoare ale lui C_{A0} sunt intrările reţelei. Acest proces este continuat până când sfârşitul bazei de date este atins şi atunci este reluat de la începutul la sfârşitul bazei de date. Conform practicilor uzuale valorile intrărilor în reţea, precum şi ale răspunsurilor dorite sunt normalizate. După mai multe cicluri prin baza de date reţeaua converge ca stabilă prin faptul că ponderile *w* ating valori stabile.

La sfârşitul procesului de învăţare reţeaua dă excelente predicţii, după cum se poate vedea în figurile 8-12.

Cu toate că reţeaua prezice concentraţia C_A la unul până la cinci paşi de timp în viitor, acordul între valorile prezise şi efective este la fel de bun la oricare pas.

În cadrul celui de-al doilea exemplu s-a încercat extinderea dimensionalităţii problemei. Drept urmare se studiază răspunsul dinamic (concentraţia şi temperatura efluente) pentru un reactor cu amestecare perfectă operat în regim neizoterm.

Parametrii reactorului considerat conform [4] sunt prezentaţi în tabelul 2.

Tabelul 2

Parametrii utilizaţi în simulare	Valoare	Unitate de măsură
Volumul de reacţie	1571	l
Suprafaţa de transfer termic	7,069	m^2
Debitul de alimentare	84,15	l/min
Concentraţia medie de alimentare, $\overline{C}_{A0}$	2,8	mol/l
Temperatura medie de alimentare, $\overline{T}_0$	350	K

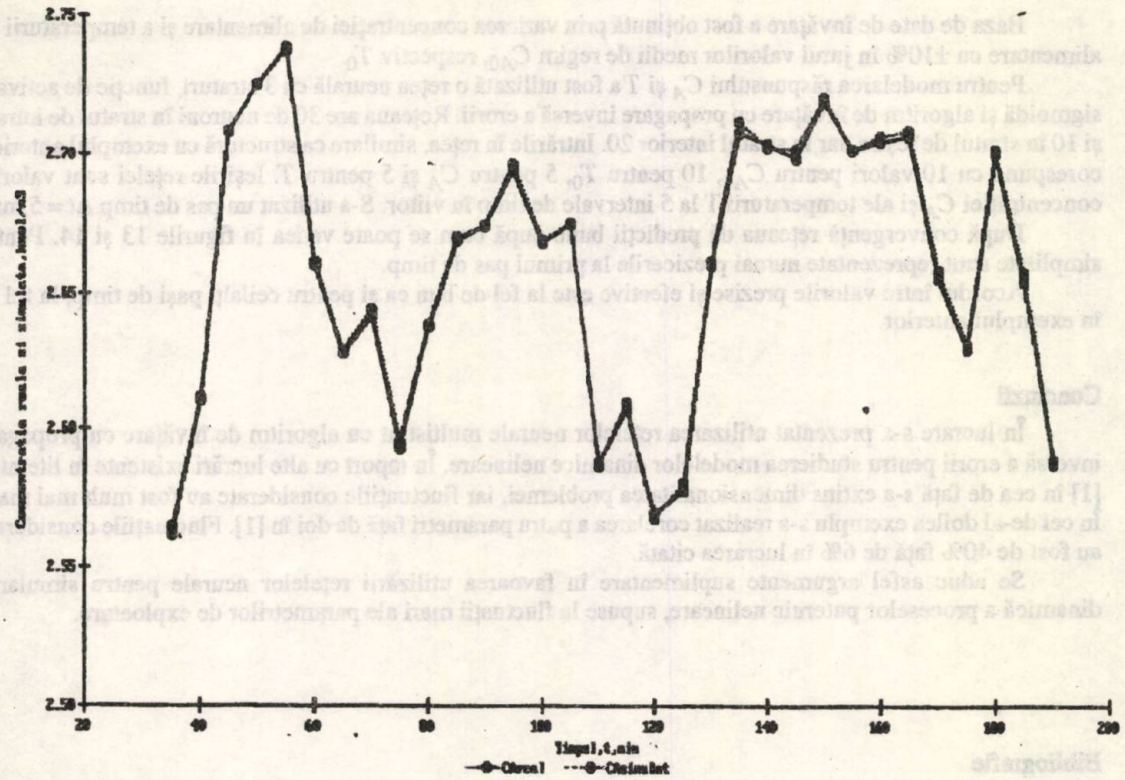


Fig. 13. Rezultatele învățării pentru parametrul concentrație

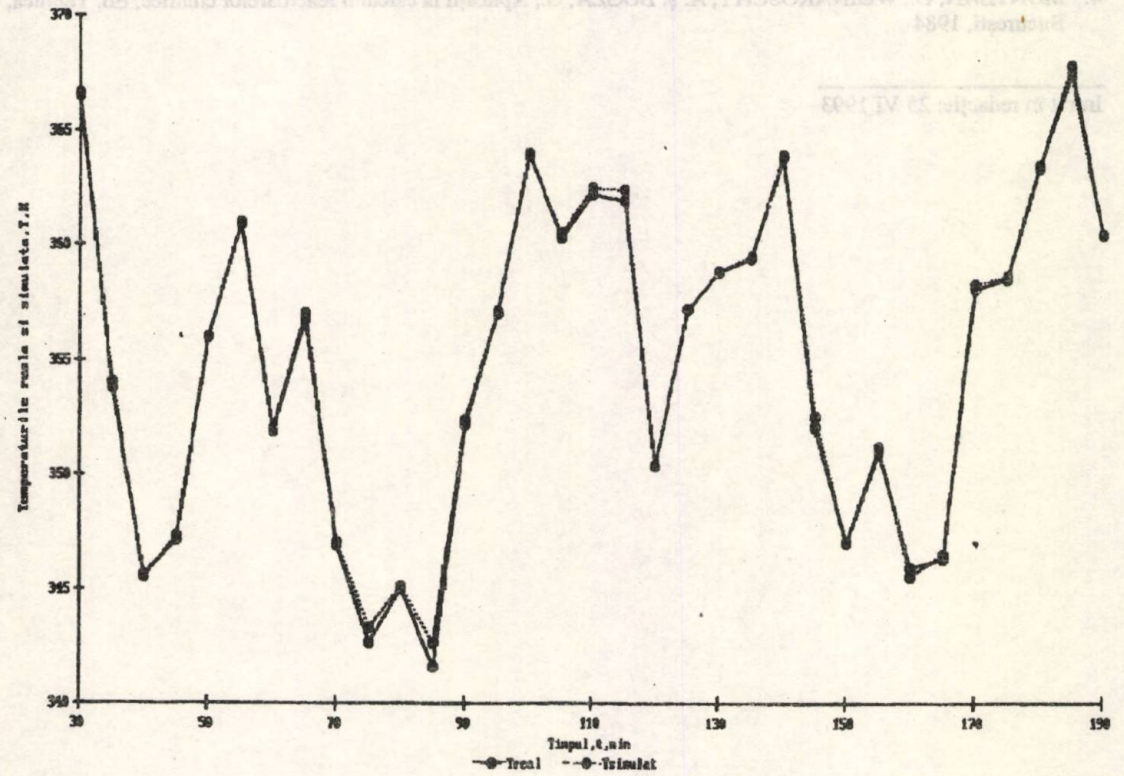


Fig. 14. Rezultatele învățării pentru parametrul temperatură

Baza de date de învățare a fost obținută prin varierea concentrației de alimentare și a temperaturii de alimentare cu ±10% în jurul valorilor medii de regim C_{A0}, respectiv T_0.

Pentru modelarea răspunsului C_A și T a fost utilizată o rețea neurală cu 3 straturi, funcție de activare sigmoidă și algoritm de învățare cu propagare inversă a erorii. Rețeaua are 30 de neuroni în stratul de intrare și 10 în stratul de ieșire, iar în stratul interior 20. Intrările în rețea, similare ca structură cu exemplul anterior, corespund cu 10 valori pentru C_{A0}, 10 pentru T_0, 5 pentru C_A și 5 pentru T. Ieșirile rețelei sunt valorile concentrației C_A și ale temperaturii T la 5 intervale de timp în viitor. S-a utilizat un pas de timp $\Delta t = 5$ min.

După convergență rețeaua dă predicții bune după cum se poate vedea în figurile 13 și 14. Pentru simplitate sunt reprezentate numai prezicerile la primul pas de timp.

Acordul între valorile prezise și efective este la fel de bun ca și pentru ceilalți pași de timp, la fel ca în exemplul anterior.

Concluzii

În lucrare s-a prezentat utilizarea rețelelor neurale multistrat cu algoritm de învățare cu propagare inversă a erorii pentru studierea modelelor dinamice nelineare. În raport cu alte lucrări existente în literatuă [1] în cea de față s-a extins dimensionalitatea problemei, iar fluctuațiile considerate au fost mult mai mari. În cel de-al doilea exemplu s-a realizat corelarea a patru parametri față de doi în [1]. Fluctuațiile considerate au fost de 40% față de 6% în lucrarea citată.

Se aduc asfel argumente suplimentare în favoarea utilizării rețelelor neurale pentru simularea dinamică a proceselor puternic nelineare, supuse la fluctuații mari ale parametrilor de exploatare.

Bibliografie

1. BHAT, N. și McAVOY, Tr., J., Computers Chem. Engng., **14**, nr. 4-5, 1993,p. 573
2. DAVALO, E. și NAIN, P., Neural Networks, Macmillan Education, Londra, 1991
3. WASSERMAN, P., D., Neural Computing: Theory and Practice, VanNostrand Reinhold, New York, 1989
4. MUNTEAN, O., WOINAROSCHY, A. și BOGZA, G., Aplicații la calculul reactoarelor chimice, Ed. Tehnică, București, 1984

Intrat în redacție: 25 VI 1993

ALEXANDRU DOBROVICESCU
VSEVOLOD RADCENCO

Analiza funcţionării reale a instalaţiei criogenice de refrigerare prin laminare cu prerăcire pe baza generării minime de entropie

C.Z.: 621.592

The operation and sizing of a two-step nitrogen refrigeration unit is analyzed in the light of the losses caused by the operating processes external and internal irreversible character. The paper shows that the intermediate precooling of the gas from a lamination refrigeration unit flow, an important reduction in the operating processes irreversible character is obtained and therefore the increase of the exergetic yield, comparatively with a plant equipped with the same type of apparata, operating under the same conditions, but without previous cooling.

Proiectarea şi funcţionarea optimizată a instalaţiilor criogenice, parte integrantă a sistemelor de transport la distanţă a energiei electrice prin cabluri criorezistive şi supraconductoare a generatoarelor şi motoarelor electrice supraconductoare, a magneţilor supraconductori, conduce la reduceri importante ale consumului de energie.

Propunându-şi găsirea unor modalităţi de utilizare la un nivel superior de eficienţă a energiei, analiza proiectării şi comportării reale optimizate a instalaţiei de refrigerare prin laminare cu prerăcire, se bazează pe evidenţierea calităţii proceselor de transformare a energiei prin prisma celui de al doilea principiu al termodinamicii.

Studiul comparativ, pe baza ireversibilităţii proceselor de lucru, marchează, că una dintre tehnicile de îmbunătăţire a eficienţei instalaţiilor de refrigerare, funcţionând după ciclul Linde, este prerăcirea agentului de lucru din curentul primar.

Minimizarea puterii consumate pentru extragerea fluxului de căldură din camera de refrigerare

Din analiza funcţionării schimbătorului de căldură recuperator al instalaţiei de refrigerare prin laminare simplă[3], se observă că în condiţiile eliminării ventilului de reglaj, diferenţa dintre temperatura gazului din curentul primar la ieşirea din schimbător şi temperatura spaţiului rece implică pătrunderea în mod continuu în zona rece a unui flux de căldură transmis prin intermediul curentului primar.

Condiţia menţinerii constante a temperaturii spaţiului rece, impune evacuarea în mediul ambiant a acestei cantităţi de căldură, fapt ce determină un consum minim de lucru mecanic egal cu exergia căldurii la temperatura zonei reci.

O reducere a consumului minim de lucru mecanic necesar extragerii căldurii transportate de curentul primar spaţiului rece al instalaţiei s-ar putea realiza prin evacuarea parţială a căldurii, pe traseul curentului primar, înainte de a ajunge în zona rece, cu ajutorul unor maşini frigorifice funcţionând după ciclul Carnot inversat.

Puterea minimă consumată este egală cu suma fluxurilor de exergie ale căldurilor prelevate curentului primar şi căldurii transmise zonei reci:

$$P_{min} = \dot{E}_{Q_r} + \sum \dot{E}_{Q_i} = T_a \int_{T_r}^{T_a} \frac{\dot{Q}}{T^2} dT \qquad (1)$$

Conf.dr.ing. ALEXANDRU DOBROVICESCU şi prof.dr.ing. VSEVOLOD RADCENCO, Universitatea Politehnica Bucureşti. Facultatea de Inginerie Mecanică

Remarcând că datorită costului, în cele mai multe situații, mărirea suprafeței de schimb de căldură este limitată, se va proceda la determinarea valorii optime a funcției $Q(T)$, care minimizează expresia (1) în condițiile unei suprafețe A de schimb de căldură precizate.

Se obține în final:

$$\dot{Q}_{opt} = \frac{(\dot{m}c_p)^2 \ln(T_a/T_r)}{A(k(T)\cdot k)^{1/2}} T \qquad (2)$$

adică minimizarea consumului de putere se realizează în condițiile în care fluxul de căldură transportat de curentul primar scade practic proporțional cu temperatura.

Se demonstrează astfel că prin prerăcirea intermediară a gazului din curentul primar în cazul unei instalații de refrigerare prin laminare, se obține o reducere importantă a ireversibilității proceselor de lucru din schimbătorul recuperator și, implicit, creșterea randamentului exergetic comparativ cu cazul unei instalații echipate cu același tip de aparate, funcționând în aceleași condiții, dar fără prerăcire.

Instalație de refrigerare prin laminare cu prerăcire

Schema instalației, ciclul de calcul și notațiile utilizate

Prerăcirea poate fi realizată cu ajutorul unui ciclu extern - de exemplu o instalație frigorifică cu comprimare mecanică de vapori - instalația de refrigerare fiind în acest caz în două trepte.

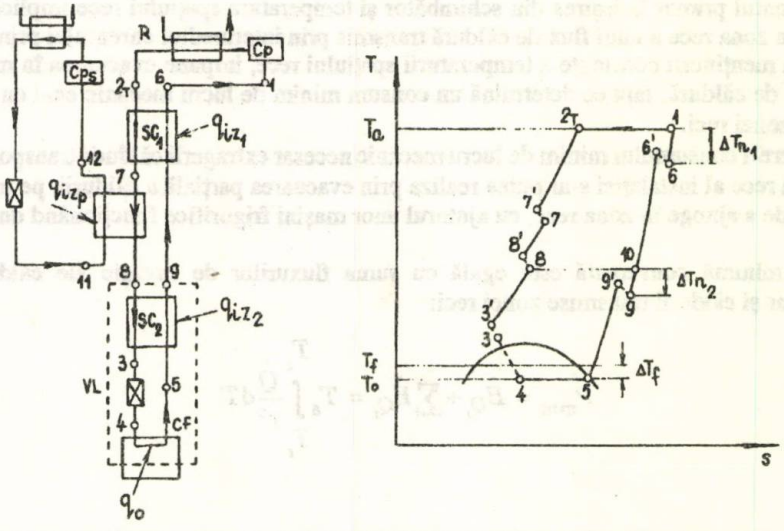
Schema de principiu și procesele de lucru în diagrama T-s ale unei instalații de refrigerare în cascadă sunt prezentate în figura 1.

În procesul de refrigerare agentul de lucru parcurge următoarele etape:

- comprimare 1-2 în compresorul *Cp* urmată de răcirea în răcitorul *R* până la temperatura mediului ambiant $T_{2_T} = T_i = T_a$;
- răcire în primul schimbător de căldură recuperator SC_1 (2_T-7);
- răcire suplimentară (7-8) realizată de cascada superioară;
- răcire în cel de al doilea schimbător de căldură recuperator SC_2(8-3);
- laminarea gazului în ventilul de laminare *VL* (3-4) urmată de vaporizarea agentului de lucru în camera frigorifică *CF*(4-5), proces în care se realizează efectul util de extragere a căldurii de la mediul răcit;
- încălzirea curentului secundar de gaz în schimbătoarele recuperatoare SC_2 (5-9) și respectiv SC_1(9-6).

În analiza ciclului au fost luate în considerare următoarele ipoteze simplificatoare:

- pierderea de presiune la trecerea agentului de lucru prin schimbătoarele de căldură ale instalației au fost asimilate cu procese de laminare;
- în timpul funcționării instalației apar pierderi de frig datorate imperfecțiunii izolației;
- diferențele de temperatură ΔT_{n_1} și ΔT_{n_2} la capătul cald al celor două schimbătoare de căldură recuperatoare se datorează recuperării incomplete a căldurii.



a . *b.*

Fig. 1

Notând $\Delta h_{T_8} = h_{10} - h_8$ - efectul izotermic de laminare a gazului la temperatura de prerăcire T_8, sensibil mai mare decât efectul izotermic de laminare la temperatura mediului ambiant, şi $q_{n_2} = h_{10} - h_9$ - pierderea de frig datorată recuperării incomplete a căldurii în schimbătorul SC_2, ecuaţia de bilanţ energetic aplicată conturului reprezentat cu linie întreruptă în figura 1, pentru 1 kg/s de gaz comprimat în compresor, devine:

$$q_O = \Delta h_{T_8} - (q_{n_2} + q_{iz_2}) \left[\frac{kJ}{kg} = \frac{kW}{kg/s}\right] \qquad (2')$$

scoţând în evidenţă că puterea de refrigerare specifică q_o este egală cu efectul maxim de refrigerare Δh_{T_8} din care se scad pierderile de frig datorate recuperării incomplete a căldurii şi izolării imperfecte a treptei de laminare.

Din bilanţul termic al conturului care cuprinde schimbătorul de căldură recuperator SC_1 şi vaporizatorul cascadei superioare:

$$\dot{Q}_p = \dot{m}_s(h_{12} - h_{11}) = \dot{m}((\Delta h_{T_8} - \Delta h_{T_1}) + (q_{n_1} - q_{n_2}) + q_{iz_1}) \qquad (3)$$

se observă că fluxul de căldură $\dot{Q}_p$ extras prin prerăcire compensează pierderile datorate pătrunderii de căldură prin izolaţia primului schimbător recuperator Q_{iz_1}, diferenţa dintre pierderile datorate recuperării incomplete a căldurii în cele două schimbătoare recuperatoare şi crează creşterea efectului izotermic de laminare (şi corespunzător şi a puterii de refrigerare) de la Δh_{T_1} la Δh_{T_8}.

Bilanţul exergetic al instalaţiei

Pentru stabilirea ecuaţiei de bilanţ a pierderilor cauzate de ireversibilitatea proceselor de lucru, pentru 1kg/s agent de refrigerare, care parcurge cascada inferioară, se apelează la ecuaţia de bilanţ exergetic scrisă sub forma:

$$\sum E_Q = \sum L_t + \sum \Pi_i \qquad (4)$$

în care: $\sum E_Q = \sum e_{q_i} + \sum E_{Q_s}, \sum L_t = l_{c_i} + L_{c_s}$ *si* $\sum \Pi_i = \sum \pi_{i_i} + \sum \Pi_{i_s}$

unde: Π_i reprezintă pierderile datorate ireversibilităţii interne a proceselor de lucru, iar indicii "i" şi "s" se referă la cascada inferioară şi respectiv superioară.

Suma exergiilor căldurilor schimbate de 1 kg/s agent de lucru la parcurgerea cascadei inferioare a instalaţiei se compune din:

$$\sum e_{q_i} = e_{q_o} + e_{q_{iz1}} + e_{q_{izp}} + e_{q_{iz2}} + e_{q_{n1}} + e_{q_{comp}} \qquad (5)$$

în care în cazul exergiilor căldurilor pătrunse din mediul ambiant datorită imperfecţiunii izolaţiei ($e_{q_{iz}}$) indicii 1,*p* şi 2 se referă la cele două schimbătoare recuperatoare şi vaporizatorul instalaţiei de prerăcire (cascadă superioară).

Suma pierderilor datorate ireversibilităţii interne a proceselor de lucru din cascada inferioară este formată din:

$$\sum \pi_i = \pi_{\Delta p_{p1}} + \pi_{\Delta p_{pp}} + \pi_{\Delta p_{p2}} + \pi_{\Delta p_{s1}} + \pi_{\Delta p_{s2}} + \pi_{\Delta T_1} + \pi_{\Delta T_2} + \pi_1 + \pi_{i_c} \qquad (6)$$

Observând că efectul util al instalaţiei de refrigerare cu prerăcire este exergia căldurii extrase din camera frigorifică la nivelul de temperatură T_f (q_{q_f}) şi că valorile absolute ale exergiilor căldurilor schimbate cu mediul exterior în ambele cascade reprezintă pierderi datorate ireversibilităţii externe ale proceselor de lucru, ecuaţia de bilanţ (4) devine:

$$|l_{c_i}| + |L_{c_s}| = |e_{q_f}| + \pi_{\Delta T_f} + \pi_{q_{iz1}} + \pi_{q_{izp}} + \pi_{q_{iz2}} + \pi_{q_{n1}} + \pi_{\Delta p_{p1}} + \pi_{\Delta p_{p2}} + \pi_{\Delta p_{s1}} + \pi_{\Delta p_{s2}} +$$

$$+ \pi_{\Delta T_1} + \pi_{\Delta T_2} + \pi_1 + \pi_c + \sum \Pi_s \qquad (7)$$

Optimizarea proceselor ireversibile de lucru

Se va studia comportarea instalaţiei de refrigerare cu prerăcire, comparativ cu cea a instalaţiei simple, funcţionând în aceleaşi condiţii impuse.

Instalaţia auxiliară de prerăcire, care compune cascada superioară, nu face obiectul optimizării. Ea se consideră că funcţionează la parametri constanţi, pentru care se indică capacitatea de răcire a prerăcitorului pe unitatea de lucru mecanic consumată ($q_{o,p}$ $J.J^{-1}$).

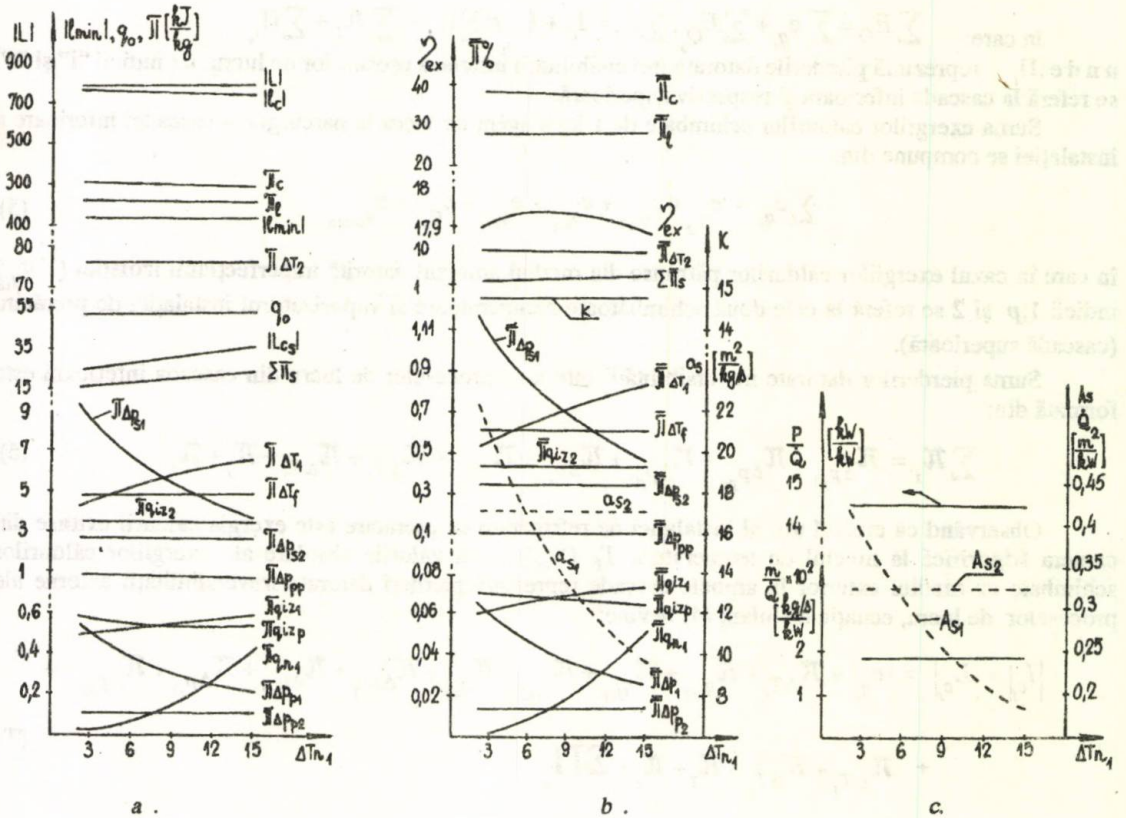
Pentru a putea compara între ele din punct de vedere al perfecţiunii termodinamice cele două instalaţii, atât instalaţia de refrigerare cu prerăcire, cât şi cea simplă au fost echipate cu schimbătoare de căldură recuperatoare de acelaşi tip [3], toate celelalte aparate componente ale instalaţiilor având aceleaşi caracteristici termodinamice de performanţă. Agentul de refrigerare folosit este azotul. Analiza urmăreşte influenţa modificării parametrilor funcţionali asupra caracteristicilor termogazodinamice şi constructive ale celor două instalaţii.

Influenţa diferenţei de temperatură ΔT_{n_1} la capătul cald al primului schimbător de căldură recuperator

Această influenţă (ΔT_{n_1}=2 ...15K), analizată în condiţiile T_f = 82K, ΔT_f = 2K, T_a = 300K, p_2 = 20MPa ΔT_{n_2} = 4K, T_8 = 225K w_{s_1} = 20kg/(m^2 s), w_{s_2} = 20kg/(m^2 s), q_{iz_1} = q_{iz_2} =3kJ/kg, q_{iz_p} = 2kJ/kg, $q_{o,p}$ = 1,17J/J, Δp_p = 0,1MPa, η_T = 0,6, este prezentată în figura 2.

Se constată următoarele :

- dacă în cazul instalaţiei de refrigerare într-o treaptă la creşterea lui ΔT_{n_1}, în condiţiile menţinerii celorlalţi parametri constanţi, se înregistrează o scădere a sarcinii termice specifice a schimbătorului recuperator, ceea ce conduce la o creştere a temperaturii de intrare a gazului în ventilul de laminare şi implicit la o scădere rapidă a puterii specifice de refrigerare q_o, la instalaţia în două trepte, efectul prerăcirii anulează tendinţa de creştere a temperaturii la intrarea în ventilul de laminare, menţinând-o la o anumită valoare prescrisă; în consecinţă, în cazul instalaţiei de refrigerare în două trepte, în condiţiile menţinerii constante a temperaturii de prerăcire şi a diferenţei de temperatură ΔT_{n_2} la capătul cald al schimbătorului recuperator amplasat la temperaturi scăzute, puterea frigorifică specifică q_o nu este practic influenţată de variaţia lui ΔT_{n_1} (fig.2a;3,a);



a . *b* . *c*.

Fig. 2

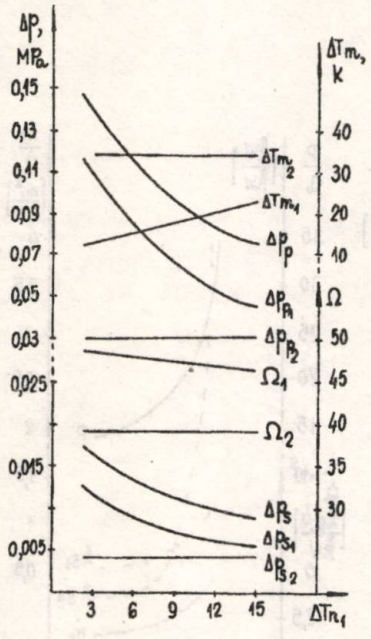


Fig. 2.*d*.

- la instalația în două trepte, temperatura mai scăzută de intrare a gazului în ventilul de laminare duce la o creștere importantă a sarcinii specifice q_o; evident |lmin| și pierderea absolută $\pi_{\Delta T_f}$ urmează alura lui q_o, la variația lui ΔT_{n_1} (fig.2,a;3,a);

- comparativ cu instalația de refrigerare într-o treaptă, în cazul instalației cu prerăcire, scăderea semnificativă a ponderilor pierderilor $\overline{\pi}_1$ și $\overline{\pi}_{\Delta T_{2tr}} = \overline{\pi}_{\Delta T_1} + \overline{\pi}_{\Delta T_2}$ conduce la o creștere spectaculoasă a randamentului exergetic η_{ex}, care la majorarea lui ΔT_{n_1} înregistrează o valoare maximă pentru ΔT_{n_1} 7 (fig.2,b); consumul specific de energie K nu este influențat de variația lui ΔT_{n_1} situându-se la valori mult inferioare cazului instalației într-o treaptă (fig.2,b;3,b):

- în cazul primului schimbător recuperator al instalației de refrigerare în două trepte creșterea rapidă a diferenței medii de temperatură ΔT_{m_1} conjugată cu scăderea sarcinii specifice a schimbătorului și a raportului optim de viteze Ω_1 impun sensul scăzător al pierderilor de presiune Δp_{p_1} și Δp_{s_1} la majorarea lui ΔT_{n_1}; corespunzător reducerii pierderilor de presiune, pierderile $\pi_{\Delta p_{p1}}$ și $\pi_{\Delta p_{s1}}$ înregistrează o scădere (fig.2,a,d); la instalația de refrigerare cu prerăcire suma pierderilor absolute și a ponderilor acestora datorate ireversibilității laminării gazului la trecerea prin schimbătoarele recuperatoare este superioară cazului instalației într-o treaptă (fig.2,a,b;3,a,b).

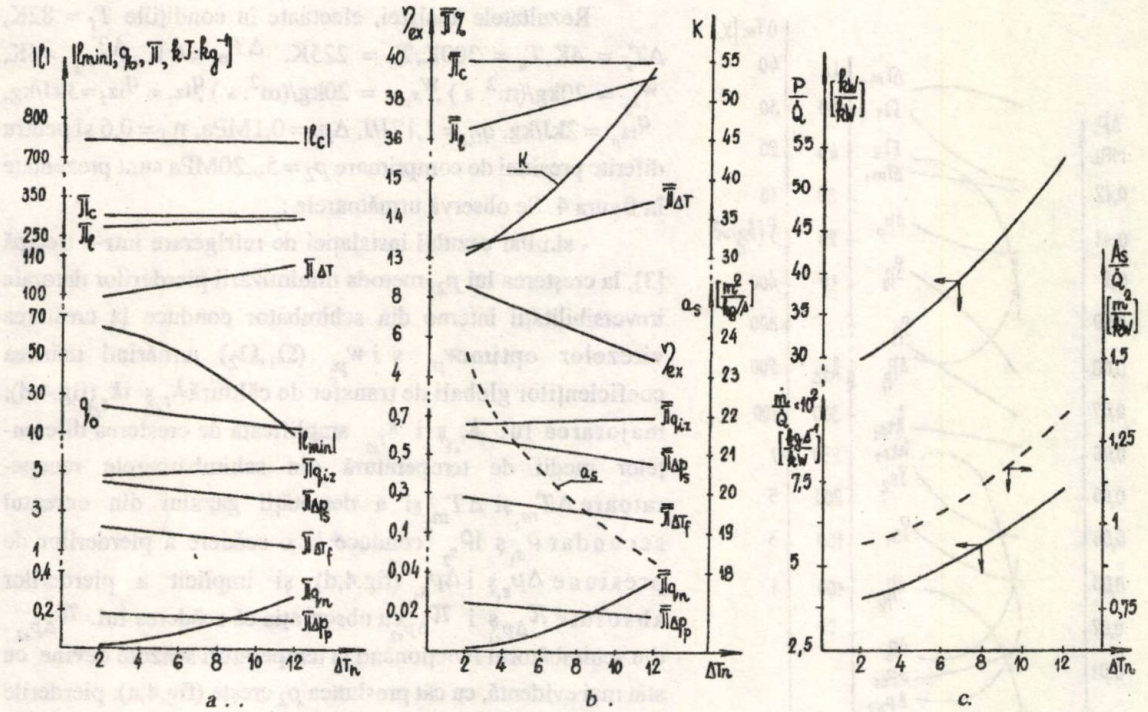


Fig. 3

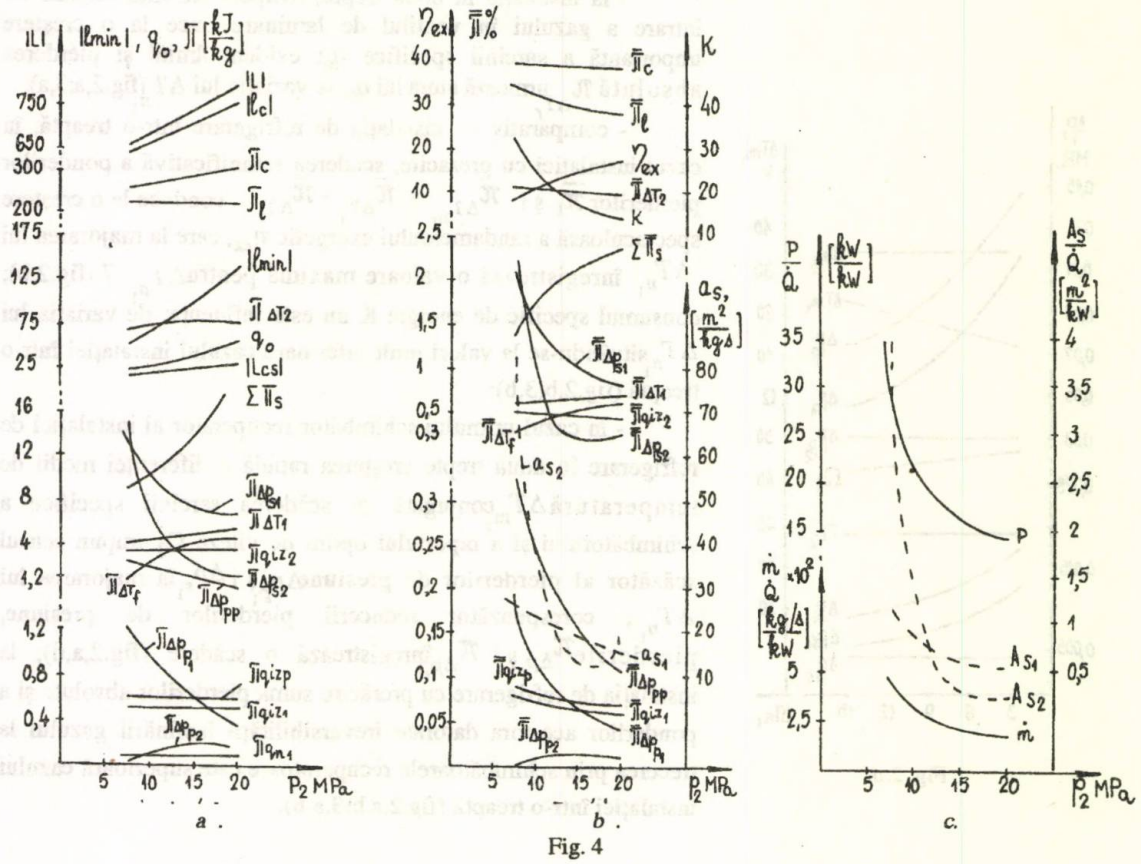


Fig. 4

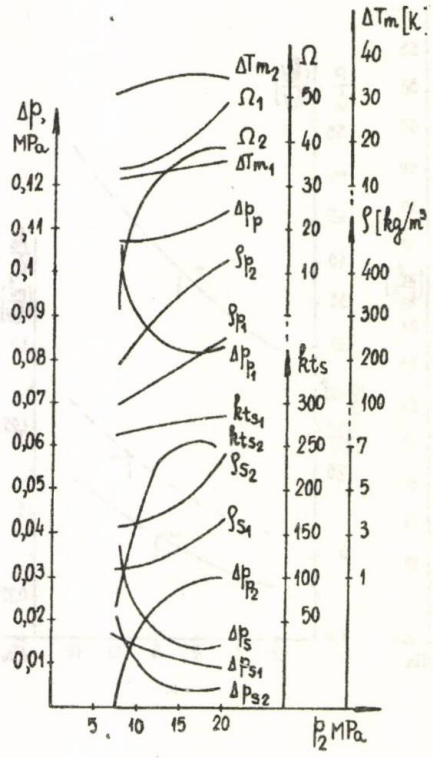


Fig. 4.d.

Influența presiunii de comprimare p_2

Rezultatele analizei, efectuate în condițiile T_f = 82K, ΔT_f = 4K, T_a = 300K, T_8 = 225K, ΔT_{n_1} = 6 K, ΔT_{n_2} =4K, w_{s_2} = 20kg/(m^2. s), w_{s_1} = 20kg/(m^2. s), q_{iz_1} = q_{iz_2} =3kJ/kg, q_{iz_p} = 2kJ/kg, $q_{0,p}$= 1,17J/J, Δp_p= 0,1MPa, η_T= 0,6 și pentru diferite presiuni de comprimare p_2 = 5...20MPa sunt prezentate în figura 4. Se observă următoarele :

- similar cazului instalației de refrigerare într-o tretapă [3], la creșterea lui p_2, metoda minimizării pierderilor datorate ireversibilității interne din schimbător conduce la creșterea vitezelor optime w_{p_1} și w_{p_2} (Ω_1,Ω_2) urmărind mărirea coeficienților globali de transfer de căldură $k_{t_{s1}}$ și $k_{t_{s2}}$ (fig.4,d); majorarea lui $k_{t_{s1}}$ și $k_{t_{s2}}$ amplificată de creșterea diferențelor medii de temperatură din schimbătoarele recuperatoare ΔT_{m_1} și ΔT_{m_2} și a densității gazului din curentul secundar ρ_{s_1} și ρ_{s_2} conduce la o scădere a pierderilor de presiune Δp_{s_1} și Δp_{s_2} (fig.4,d) și implicit a pierderilor absolute $\pi_{\Delta p_{s1}}$ și $\pi_{\Delta p_{s2}}$ cu observația că scăderea lui $\pi_{\Delta p_{s2}}$ din schimbătorul funcționând la temperaturi scăzute devine cu atât mai evidentă, cu cât presiunea p_2 crește (fig.4,a); pierderile datorate ireversibilității laminării la trecerea gazului prin curentul primar se modifică diferit la creșterea lui p_2 - în timp ce în cazul primului schimbător recuperator creșterea

parametrilor termodinamici şi funcţionali $\rho_{s_1}, \Delta T_{m_1}$ şi $k_{t_{s1}}$ impun caracterul scăzător al lui Δp_{p_1} (fig. 4,d) şi $\pi_{\Delta p_{p1}}$ (fig.4,a), în situaţia schimbătorului de căldură funcţionând la temperaturi scăzute, creşterea lui Ω_2 conduce în final la mărirea lui Δp_2 şi a pierderii absolute $\pi_{\Delta p_{p2}}$; observând că pierderile datorate ireversibilităţii laminării la trecerea gazului atât prin curentul primar, cât şi secundar sunt mai mici pentru schimbătorul funcţionând la temperaturi reduse, diferenţa crescând cu mărirea presiunii p_2, se ajunge la concluzia că ar fi indicată folosirea unor viteze ridicate de curgere la parcurgerea celui de al doilea schimbător, viteze care să crească la mărirea lui p_2;

- la creşterea presiunii de comprimare p_2, scăderea ponderilor pierderilor din consumul total de lucru mecanic şi în special scăderea ponderii ireversibilităţii laminării $\overline{\pi}_l$ la trecerea gazului prin ventilul de reglaj, conduc la o creştere rapidă a randamentului exergetic η_{ex}; creşterea consumului total de lucru mecanic este contracarată de ritmul mai înalt de creştere a lui q_o, ceea ce duce în final la scăderea consumului specific de energie K, odată cu creşterea lui p_2 (fig.4,b);

- la mărirea presiunii p_2, diferenţele medii de temperatură ΔT_{m_1}, ΔT_{m_2} şi coeficienţii globali de schimb de căldură $k_{t_{s1}}$ $k_{t_{s2}}$ (fig.4,d) cresc, conducând la o scădere rapidă a suprafeţelor de schimb de căldură a_{s_1} şi a_{s_2} corespunzătoare unui debit de 1kg/s gaz refrigerant (fig.4,b);

- micşorarea rapidă a debitului m la creşterea lui p_2, amplifică caracterul scăzător al suprafeţelor totale A_{s_1} şi A_{s_2} şi impune reducerea puterii consumate P (fig.4, d).

Influenţa temperaturii T_8 la ieşirea curentului primar din treapta de prerăcire

Analiza acestei influenţe (T_8 = 200...240K) realizată în condiţiile T_f = 82K, ΔT_f = 2K, T_a = 300K, ΔT_{n_1} = 6K, ΔT_{n_2} = 4K, w_{s_2} = 20kg/(m^2. s), w_{s_1} = 20kg/(m^2. s), $q_{iz_1} = q_{iz_2} = 3$kJ/kg, q_{iz_p} = 2kJ/kg, $q_{o.p}$=1,17J/J, Δp_p=0,1MPa, η_T=0,6, este prezentată în figura 5. Rezultă următoarele:

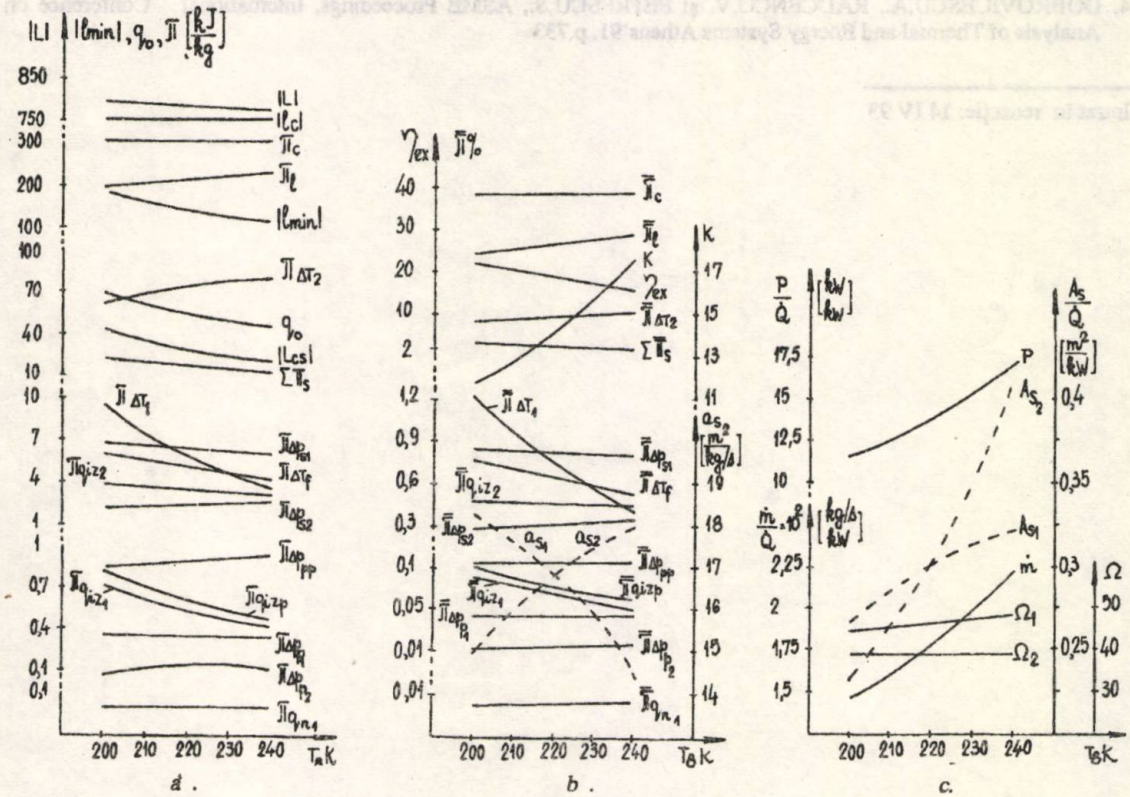


Fig. 5

- în timp ce lucrul mecanic specific de comprimare $|l_c|$ consumat în cascada inferioară nu este influenţat de variaţia lui T_8, creşterea acestei temperaturi duce la o scădere rapidă a lui $|l_d|$ şi sumei pierderilor $\Sigma\Pi_s$ datorate ireversibilităţii interne şi externe din treapta de prerăcire; la majorarea lui T_8 consumul total de lucru mecanic din instalaţie $|L|$ scade (fig.5a);

- deoarece consumul total de lucru mecanic $|L|$ se modifică puţin la variaţia temperaturii T_8, ponderile pierderilor în consumul de lucru mecanic urmează alura pierderilor absolute (fig.5,a,b);

- creşterea importantă, la mărirea lui T_8, a ponderilor pierderilor π_1 şi $\pi_{\Delta T_2}$ conduce în final la scăderea rapidă a randamentului η_{ex} (fig.5,b);

- creşterea temperaturii T_8 are un efect contrar asupra suprafeţelor specifice de schimb de caldură ale celor două schimbătoare recuperatoare astfel încât a_{s_1} scade rapid în timp ce a_{s_2} creşte (fig.5,b);

- micşorarea lui q_0 la creşterea temperaturii T_8 antrenează majorarea bruscă a debitului m ceea ce impune caracterul crescător al suprafeţelor totale de schimb de căldură A_{s_1} şi A_{s_2} şi a puterii P consumate de instalaţie (fig.5,c).

Concluzii

În lucrare sunt analizate, prin prisma pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă şi externă a proceselor de lucru, funcţionarea în condiţii reale şi dimensionarea unei instalaţii de refrigerare cu azot în două trepte. Se arată că prin prerăcirea intermediară a gazului din curentul primar al unei instalaţii de refrigerare prin laminare, se obţine o reducere importantă a ireversibilităţii proceselor de lucru din schimbătorul recuperator şi implicit creşterea randamentului exergetic comparativ cu cazul unei instalaţii echipate cu acelaşi tip de aparate, funcţionând în aceleaşi condiţii, dar fără prerăcire.

Bibliografie

1.RADCENCO,V. şi DOBROVICESCU,A., Rev. Chim. (Bucureşti), **40**, nr.4, 1989, p.30

2. RADCENCO, V. şi DOBROVICESCU,A., Rev. Chim. (Bucureşti), **40**, nr.6,1989, p.514

3. RADCENCO, V. şi DOBROVICESCU,A., Rev. Chim. (Bucureşti), **41**, nr.5-6, 1990, p.448

4. DOBROVICESCU,A., RADCENCO,V. şi PETRESCU,S., ASME Proceedings, International Conference on Analysis of Thermal and Energy Systems Athens'91, p.733

Intrat în redacţie: 14 IV 93

ELENA HOPÎRTEAN
FIAMMETTA KORMOS

Determinarea potenţiometrică a unor produse farmaceutice cu caracter slab acid

CZ: 545. 37: 615

Some weakly acid substances, soluble in organic solvents only, were determined by potentiometric titration with Na methoxide and various hydroxides of the ammonium tetraalkyl, using indigeneous Sb, Bi and W metallic electrodes. The influence of the organic solvent nature (methanol, acetone, isopropanol) upon the titration quality is studied as well. The best performances are those got with Sb electrode, aliquate titration agent (tricaprylylmethylammonium hydroxide) and isopropanol as solvent. Weakly acid pharmaceuticals are dosed under these conditions.

Dozarea produselor farmaceutice solubile numai în medii organice se efectuează volumetric [1]. Sub influenţa solventului organic [2] apare tendinţa de asociere dintre particulele solvatului şi solventului, ceea ce duce la perturbări în comportarea indicatorului chimic. Determinarea cantitativă a acestor substanţe s-a încercat şi prin titrarea potenţiometrică cu electrozi indicatori membrană lichidă [3] sau cu electrod de sticlă de *p*H [4].Electrozii de sticlă sunt afectaţi de o eroare alcalină considerabilă, datorită prezenţei ionilor de K^+ introduşi la prepararea titrantului [5].

În prezenta lucrare determinările potenţiometrice s-au efectuat cu electrozi indicatori metalici indigeni pe bază de stibiu, bismut şi wolfram [6].

Partea experimentală

Soluţiile stoc (10^{-2}M) ale substanţelor slab acide de puritate analitică s-au obţinut prin cântărire şi dizolvare în izopropanol (IPA), respectiv metanol (MeOH). În titrările potenţiometrice s-a folosit ca titrant soluţie de metoxid de natriu şi, respectiv, hidroxid de tetraalchilamoniu (R_4N]OH) dizolvat în izopropanol. Soluţiile de titrant s-au preparat pe baza datelor din literatură [2,5] la nivel de concentraţie de 10^{-1}M. Standardizarea soluţiei de R_4N]OH s-a efectuat cu acid clorhidric 10^{-1}M, în izopropanol. S-au titrat 25 ml soluţie de produs farmaceutic 10^{-2}M cu ajutorul microbiuretei. Determinările s-au efectuat la temperatura de 20°C utilizând pH-metru cu precizie de 1 mV. Electrozii indicatori metalici s-au cuplat cu un electrod de referinţă de calomel saturat. În cazul utilizării R_4N]OH electrodul de referinţă este un electrod cu dublă joncţiune.

Rezultate şi discuţii

Titrarea acizilor organici slabi în general are loc în prezenţă de solvenţi bazici (etilendiamină, piridină), dar aceştia sunt mai greu accesibili. Alcoolii sunt solvenţi mai ieftini şi mai la îndemână. În cazul prezentat atât acizii, cât şi titranţii au fost dizolvaţi în metanol, respectiv izopropanol. Izopropanolul este recomandat şi de literatura de specialitate [4,7], deoarece disocierea proprie a solventului este mică, ceea ce favorizează saltul de potenţial la echivalenţă (ΔE).

Rezultatele titrării potenţiometrice a unor acizi organici slabi cu metoxid de natriu şi hidroxid de tetrabutilamoniu (Bu_4N]OH) sunt redate în tabelul 1.

Dr. chim. ELENA HOPÎRTEAN şi dr. chim. FIAMMETTA KORMOS, Institutul de Chimie Cluj-Napoca.

Tabelul 1

REZULTATELE TITRĂRII POTENȚIOMETRICE

Produs farmaceutic 10^{-2}M	Solvent	Titrant	Electrod indicator								
			Bi			Sb			W		
			ΔE, mV	V_e, ml	s, ml	ΔE, mV	V_e, ml	s, ml	ΔE, mV	V_e ml	s, ml
Acid dietilbarbituric	MeOH	MeONa	40	3,0	0,05	50	2,9	0,08	40	1,8	0,08
	IPA	Bu_4N] OH	80	2,6	0,02	105	2,8	0,04	70	2,0	0,07
Acid stearic	MeOH	MeONa	170	2,0	0,07	165	2,1	0,06	85	1,5	0,06
	IPA	Bu_4N] OH	195	2,2	0,06	205	2,4	0,04	100	1,7	0,06
Acid benzoic	MeOH	MeONa	120	2,2	0,08	150	2,3	0,05	90	1,2	0,14
	IPA	Bu_4N] OH	190	2,3	0,06	200	2,5	0,04	132	1,5	0,12
Fenilbutazonă	MeOH	MeONa	95	2,8	0,04	80	2,8	0,04	60	1,4	0,09
	IPA	Bu_4N] OH	210	2,7	0,05	220	2,6	0,03	120	1,8	0,08
Paduden	MeOH	MeONa	120	2,9	0,03	142	2,6	0,05	115	1,7	0,07
	IPA	Bu_4N] OH	180	2,8	0,03	195	2,6	0,02	142	1,6	0,08
Ciclobarbital	MeOH	MeONa	50	3,2	0,07	60	2,8	0,06	35	2,9	0,05
	IPA	Bu_4N] OH	75	2,8	0,06	100	2,9	0,04	70	2,7	0,06
Indometacin	MeOH	MeONa	70	2,9	0,04	95	2,7	0,04	80	2,8	0,04
	IPA	Bu_4N] OH	100	2,8	0,05	140	2,6	0,05	105	2,8	0,05

În acord cu literatura de specialitate [2] s-a constatat că salturile de potențial la punctul de echi-valență sunt mai mari și mai reproductibile la titrările efectuate cu hidroxidul de tetrabutilamoniu. Precizia (*s*) mai bună a titrărilor cu hidroxidul de tetrabutilamoniu se datorează și faptului că metoxidul apare sub formă de gel, iar hidroxidul formează săruri mai solubile în izopropanol.Cea mai bună comportare, respectiv salturile de potențial cele mai mari s-au obținut cu electrodul de stibiu. Ținând cont de valoarea potențialului de semiechivalență ($E_{1/2}$) obținut pe electrodul de stibiu s-a constatat o interdependență între constanta de aciditate (K_a) și $E_{1/2}$ (fig. 1) asemănătoare celor obținute în cazul bazelor organice [2,6]; cu cât scade acidi-tatea substanței crește valoarea lui $E_{1/2}$, deci determinările devin mai puțin precise.

Natura radicalului alchilic influențează eficiența dozărilor prin titrarea potențiometrică [7], motiv pentru care s-a urmărit efectul lungimii catenei de carbon a radicalului alchilic al titrantului asupra calității rezultatelor în cazul utilizării electrodului indicator de stibiu (tabelul 2). Calitatea titrărilor s-a apreciat pe baza condiției $E_e - E_{1/2}$ 200 mV [2]. S-a constatat că saltul de potențial la echivalență se mărește nesemnifcativ la creșterea numărului de atomi de carbon din catenă de la 2 la 6, în schimb se înregistrează o creștere apreciabilă la titrarea cu Aliquat (hidroxidul de tricaprililmetilamoniu), cu 8 - 10 atomi de carbon în catena alchilică. În comparație cu literatura de specialitate [7] care arată că existența unui singur radical alchilic lung în hidroxidul de tetraalchilamoniu nu duce la creșterea eficientă a saltului de potențial, s-a constatat că trei radicali alchilici lungi (caprilil) au un efect favorabil. Dovedindu-se titrantul cel mai adecvat Aliquatul dizolvat în izopropanol, s-au efectuat dozări ale unor medicamente cu ajutorul acestuia. Simultan s-a studiat și efectul naturii solventului (metanol, acetonă, izopropanol) folosit la dizolvarea acestor substanțe (fig. 2).

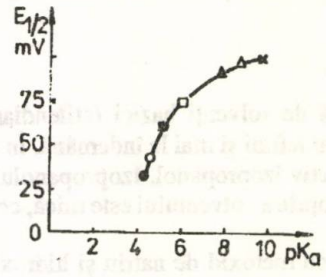


Fig. 1. Relația dintre potențialul de semiechivalență și tăria acizilor titrați cu Bu_4NOH:
●- Paduden;⌀-Fenilbutazonă;■-Acid benzoic;
□- Acid stearic;▲- Acid dietilbarbituric;
△ - Ciclobarbital; x - Indometacin

Tabelul 2

INFLUENȚA NATURII RADICALULUI ALCHILIC ASUPRA CALITĂȚII TITRĂRILOR POTENȚIOMETRICE A UNOR MEDICAMENTE

Produs farmaceutic 10^{-2}M	$E_e - E_{1/2}$, mV				
	$(C_2H_5)_4N]$ OH	$(C_3H_7)_4N]$ OH	$(C_4H_9)_4N]$ OH	$(C_6H_{11})_4N]$ OH	Aliquat
Acid dietilbarbituric	150	142	155	160	198
Acid stearic	147	152	156	162	180
Acid benzoic	136	140	143	148	177
Fenilbutazonă	153	157	161	175	210
Paduden	158	162	165	167	198
Ciclobarbital	143	148	160	173	205
Indometacin	130	140	154	164	200

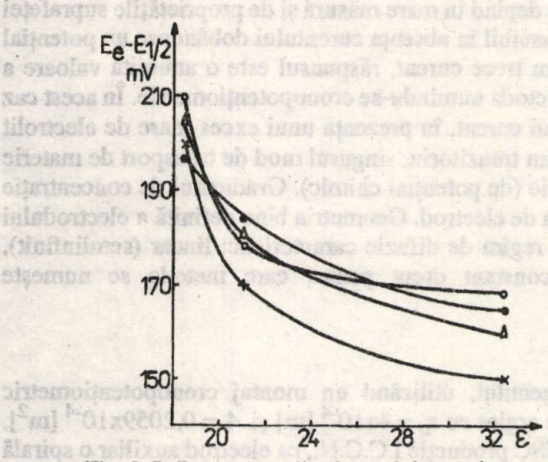


Fig. 2. Influența naturii solventului organic asupra calității titrărilor potențiometrice a unor medicamente:
$\varepsilon_{MeOH} = 32,6$; $\varepsilon_{(IPA)} = 18,3$;
$\varepsilon_{(CH_3)_2O} = 21,0$
o - Fenilbutazonă; • - Paduden; ▲ - Ciclobarbital; x - Indometacin

Conform previziunilor teoretice [8] cele mai bune rezultate s-au obținut în prezența solventului cu constanta dielectrică (ε) cea mai mică. Titrările potențiometrice ale produselor farmaceutice au corespuns condițiilor unor determinări exacte numai în cazul izopropanolului. Cantitățile de substanță din probe „s-au calculat pe baza volumelor de echivalență (V_e) determinate cu ajutorul relației Hahn-Weiler [9]. Rezultatele s-au comparat cu cele stabilite prin măsurători spectrofotometrice pe baza curbei de calibrare determinată la lungimea de undă de 265 nm pentru Paduden, respectiv la 260 nm pentru Fenilbutazonă. Exactitatea determinărilor potențiometrice $\overline{X} - X$, (unde $\overline{X}$ este media aritmetică a cantităților determinate, iar X este valoarea reală), este de 0,010 g Paduden/l, respectiv 0,016 g Fenilbutazonă/l față de cea spectrofotometrică de 0,020 g/l, respectiv 0,032 g/l.

Deci dozările potențiometrice ale produselor farmaceutice cu caracter slab acid, solubile numai în solvenți organici, sunt aplicabile cu exactitate bună.

Bibliografie

1. *** Farmacopeea Română, ed. IX., Ed. Medicală, București, 1976
2. GYENES, I., Titration in non - aqueous media, Akademiai Kiado, Budapest, 1967
3. COȘOFREȚ, V., Selective Electrode Review, **12**, 1990, p. 18
4. HARLOV, G.A., Anal. Chem., **34**, 1962, p. 148
5. HARLOV, G.A. și WYLD, G.E.A., Anal. Chem., **34**, 1962, p. 172
6. KORMOS, F. și HOPÎRTEAN, E., Chemia Analityczna (în curs de publicare)
7. HARLOV, G.A., Anal. Chem., **34**, 1962, p. 1482
8. HEIJDE, H.B. și DAHMEN, E.A.M.F., Anal. Chim. Acta, **16**, 1957, p. 378
9. HAHN, F.L. și WEILER, G., Z. Analyt. Chem. **69**, 1926, p. 417

Intrat în redacție: 1.1 II. 1992

ELENA MARIA PICĂ
MARIUS ZUBAC

Suport software pentru compararea difuziei cilindrice cu difuzia lineară în procesul electroreducerii cronopotenţiometrice a oxigenului

CZ: 681. 3: 541. 138. 3

The paper reports on a Software Support in Pascal for comparing cylindrical diffusion and linear diffusion in the chronopontetiometric reduction of oxygen on silver wire electrode with $r_o = 4x10^{-4}$ [m] radius and $A = 0.2059x10^{-4}$ [m^2] area, in 1M KCl, 1M KCl + 0,01M KOH and 1M KOH solutions saturated with air, at various constant currents in the $16x10^{-6}$ - $5x10^{-6}$ [A] range

Principii teoretice

Reacţiile electrochimice fiind procese eterogene depind în mare măsură şi de proprietăţile suprafeţei de electrod. Electrozii în contact cu sistemul redox reversibil în absenţa curentului dobândesc un potenţial în conformitate cu ecuaţia lui *Nernst*. Dacă prin sistem trece curent, răspunsul este o anumită valoare a potenţialului electrodului de lucru în funcţie de timp,metoda numindu-se cronopotenţiometrie. În acest caz electroliza are loc în soluţie neagitată sub acţiunea unui curent, în prezenţa unui exces mare de electrolit indiferent. Drept urmare, în sistem se stabileşte un regim tranzitoriu, singurul mod de transport de materie fiind difuzia, sub influenţa unui gradient de concentraţie (de potenţial chimic). Gradientul de concentraţie se stabileşte în urma consumului de substanţă în reacţia de electrod. Geometria bine definită a electrodului de lucru (placă, sârmă cilindrică, sferă) determină un regim de difuzie caracteristic: linear (semiinfinit), cilindric sau sferic. Curentul de excitaţie este constant drept pentru care metoda se numeşte *cronopotenţiometrie amperostatică* [1].

Rezultate şi discuţii

S-a studiat reacţia de electroreducere a oxigenului, utilizând un montaj cronopotenţiometric amperostatic [2]. Ca electrod de lucru s-a utilizat fir de argint cu $r_o = 4x10^{-4}$ [m] şi $A = 0,2059x10^{-4}$ [m^2], ca electrod de referinţă un electrod saturat de calomel ESC producţie I.C.C.N., ca electrod auxiliar o spirală de platină cu suprafaţa $12,59x10^{-4}$ [m^2]. Soluţiile de electrolit utilizate au fost KCl 1M, KCl 1M + KOH 0,01M şi KOH 1M. S-a lucrat la valori de curent constant i = 1,6 - $5,0x10^{-6}$ [A]. S-au înregistrat cel puţin 5-6 cronopoten-ţiograme pentru fiecare valoare de curent aplicată. În cursul electrolizei, concentraţia oxigenului pe suprafaţa electrodului descreşte de la concentraţia iniţială uniformă, la zero, simultan, crescând concentraţia ionilor de hidroxil rezultaţi în procesul de electroreducere a oxigenului de la zero la valoarea egală cu valoarea concentraţiei iniţiale a oxigenului. În consecinţă, va avea loc un salt de potenţial, după care acesta se fixează la o valoare limită, corespunzătoare curentului limită de difuzie din polarografie. Curbe tipice, cronopotenţiometrice înregistrate în cele trei medii de electrolit sunt prezentate în figura 1.

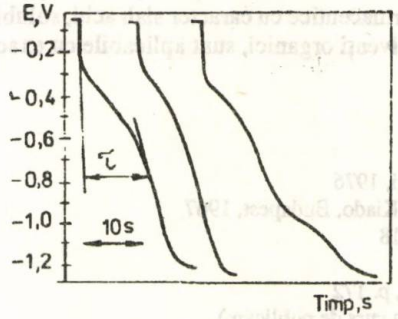


Fig. 1. Cronopotenţiogramele reducerii oxigenului pe electrod de argint (netratat) în soluţii saturate cu aer: KCl 1M (curba i), KCl 1M+KOH 0,01 M (curba 2) şi KOH 1M; i=$3x10^{-5}$ [A].

Conf. dr. chim. ELENA MARIA PICĂ. Institutul Politehnic Cluj-Napoca. Facultatea de Ştiinţă şi Ingineria Materialelor. Ing. MARIUS ZUBAC. Institutul Politehnic Cluj-Napoca. Facultatea Construcţii de Maşini.

Timpul care trece de la începutul electrolizei până la această variaţie bruscă a potenţialului se numeşte timp de tranziţie şi se notează cu τ. Timpul de tranziţie s-a determinat grafic din cronopotenţiogramele înregistrate după metoda Kuwana, descrisă de Russel şi Peterson [3], ca distanţa de la începutul saltului de potenţial până la punctul la care tangenta dusă la porţiunea lineară a cronopotenţiogramei se desprinde de aceasta. Timpul de tranziţie poate varia prin varierea curentului, dar nu poate fi mai mare de câteva minute pentru a nu apare convecţia şi nici mai mic de câteva milisecunde pentru ca fracţiunea curentului, care corespunde stratului dublu electric, să fie neglijabilă.

Pentru difuzia liniară se consideră suprafaţa electrodului constantă, procesele electrochimice nefaradaice (încărcarea stratului dublu electric) sau cele faradaice ca fiind absente şi atunci concentraţia variază liniar cu $\tau^{1/2}$, iar produsul $i \cdot \tau^{1/2}$ este constant (concentraţia oxigenului este constantă). Relaţia pentru difuzia liniară a fost dedusă de Sand [1]:

$$i\tau^{1/2} = \frac{nF\pi^{1/2}D^{1/2}AC}{2} = 8,55 \cdot 10^4 nD^{1/2} \cdot AC \qquad (1)$$

unde: i este curentul aplicat în [A]; τ timpul de tranziţie determinat în [s]; A suprafaţa electrodului în [m^2]; C concentraţia oxigenului în [mol/cm^3], F = 96500 [C] constanta lui Faraday; D coeficientul de difuzare al oxigenului în [cm^2/s], n = 4 (n_I = 2, n_{II} = 2) numărul de electroni participanţi la reacţia de electroreducere a oxigenului (într-o singură treaptă direct la apă sau în două trepte prin intermediul apei oxigenate). Raportul $i \cdot \tau^{1/2}$/AC se numeşte *constanta cronopotenţiometrică* şi este necesar ca acest raport să fie constant pentru variaţii mari ale curentului şi respectiv ale concentraţiei.

În cazul electrodului studiat, firul de argint, intervine abaterea de la regimul de difuzie linear, fiind valabilă relaţia lui Peters şi Lingane, pentru difuzia cilindrică [1]:

$$i\tau^{1/2} = \frac{nF\pi^{1/2}D^{1/2}AC}{2\left[1 - \frac{\pi^{1/2}}{4}\left(\frac{D^{1/2}\pi^{1/2}}{r_o}\right) + \frac{1}{4}\left(\frac{D^{1/2}\pi^{1/2}}{r_o}\right)^2 - \frac{3\pi^{1/2}}{32}\left(\frac{D^{1/2}\pi^{1/2}}{r_o}\right)^3 + \ldots\right]} \qquad (2)$$

unde: r_o este raza electrodului în [m], celelalte simboluri având aceleaşi semnificaţii ca la relaţia (1). Termenul din paranteză (T.P.) de la numitorul ecuaţiei {2} reprezintă efectul cilindricităţii câmpului de difuzie. Acest efect este cu atât mai mare cu cât τ şi D sunt mai mari, respectiv r_o este mai mic. Valoarea numerică pentru T.P. din ecuaţia (2) pentru diferite valori ale raportului $D^{1/2}/r_o$ şi pentru valori obişnuite ale lui τ, respectiv D 10^{-5} [cm^2/s] a fost calculată de Evans şi Price [4]. Datele sunt prezentate sub formă tabelară.

În cazul când r_o 0,7 [cm], $D^{1/2}/r_o$<0,2 [$s^{-1/2}$] şi τ descreşte, valoarea pentru T.P. tinde spre unitate şi expresia (2) se apropie de ecuaţia lui Sand pentru difuzia liniară (1). În cazul acestui studiu $D^{1/2}/r_o$ 0,11 [s^{-1}] este mult mai mic decât 0,2 [$s^{-1/2}$]; D_{O2} = 1,9x10^{-5} [cm^2/s] în KCl 1M, D_{O2} = 1,81x10^{-5} [cm^2/s] în KCl 1M + KOH 0,01M, D_{O2} = 1,79x10^{-5} [cm^2/s] în KOH 1M [2]. Prin urmare, valorile $i \cdot \tau^{1/2}$ calculate cu ecuaţia (2) nu diferă semnificativ de cele calculate de ecuaţia (1) şi în toate cazurile sunt aproape constante. Dar termenul din paranteză T.P. de la numitorul ecuaţiei (2), precum şi membrul doi al acestei ecuaţii cu care s-a efectuat corecţia lui $i \cdot \tau^{1/2}$ s-a calculat şi pe baza unui program în Pascal, pe care autorii îl pot pune la dispoziţia celor interesaţi.

În tabelele 1-3 generate de program sunt înscrise valorile $i \cdot \tau^{1/2}$ experimentale (coloana 3 tabelele 1 şi 2, coloana 6, tabelul 3) comparativ cu valorile $i \cdot \tau^{1/2}$ corectate (coloana 4, tabelele 1 şi 2, coloana 7 tabelul 3).

La temperatura de lucru (291 K), concentraţia oxigenului în cele trei medii de electrolit este:
C_{O2} = 2,1 x 10^{-7} [mol/cm^3] în KCl 1M; C_{O2} = 1,92 x 10^{-7} [mol/cm^3] în KCl 1M + KOH 0,01M;
C_{O2} = 1,84 x 10^{-7} [mol/cm^3] în KOH 1M [2]. Comparând valorile experimentale obţinute cu valorile corectate se constată că acestea sunt apropiate şi destul de constante, ceea ce relevă faptul că difuzia este în bună parte lineară.

În tabelele 1-3 sunt înscrise şi valorile potenţialului de echilibru al sistemului $E_{\tau/4} = E_0$, şi de asemenea valoarea aparentă a numărului de electroni n, care s-a calculat pe baza ecuaţiei lui Karaoglanoff [1]:

$$E = E_{\tau/4} = \frac{0,059}{n}\log\left[\left(\frac{\tau}{t}\right)^{1/2} - 1\right] \qquad (3)$$

din coeficientul unghiular al dreptei:

$$\log[(\tau/t)^{1/2} - 1] = f(E) \qquad (4)$$

unde: E este potenţialul la timpul t.

Tabelul 1

DATE CRONOPOTENȚIOMETRICE PRIVIND REDUCEREA OXIGENULUI PE ELECTROD DE ARGINT NETRATAT ÎN SOLUȚIE DE KCl 1M, SATURATĂ CU AER

Nr. crt.	$i \cdot 10^{-6}$, A	Timp de tranziție, τ, s	$i \cdot \tau^{1/2} \cdot 10^{-6}$, $A \cdot s^{1/2}$		Potențial de echilibru $E_{\tau/4}$, V	Valoarea aparentă, n
			experimentat	corectat		
0	1	2	3	4	5	6
1	16	42,60	104,429	118,420	-0,327	3,88
2	20	26,36	102,683	118,599	-0,344	3,90
3	30	12,28	105,128	119,740	-0,361	3,70
4	40	6,84	104,614	116,440	-0,372	3,85
5	50	4,24	102,956	112,530	-0,380	3,82
						$n = 3,83$

Tabelul 2

DATE CRONOPOTENȚIOMETRICE PRIVIND REDUCEREA OXIGENULUI PE ELECTROD DE ARGINT NETRATAT, ÎN SOLUȚIE DE KCl 1M + KOH 0,01M, SATURATĂ CU AER

Nr. crt.	$i \cdot 10^{-6}$, A	Timp de tranziție, τ, s	$i \cdot \tau^{1/2} \cdot 10^{-6}$, $A \cdot s^{1/2}$		Potențial de echilibru $E_{\tau/4}$, V	Valoarea aparentă, n
			experimentat	corectat		
0	1	2	3	4	5	6
1	16	37,79	95,78	112,72	-0,300	3,60
2	20	23,80	95,83	112,69	-0,305	3,90
3	30	9,80	95,17	105,84	-0,312	3,55
4	40	5,62	94,79	104,50	-0,327	3,80
5	50	3,66	95,73	103,79	-0,336	3,58
						$n = 3,69$

Tabelul 3

DATE CRONOPOTENȚIOMETRICE PRIVIND REDUCEREA OXIGENULUI PE ELECTROD DE ARGINT NETRATAT, ÎN SOLUȚIE DE KOH 1M, SATURATĂ CU AER

Nr. crt.	$i \cdot 10^{-6}$, A	Timp de tranziție, τ, s		$i \cdot \tau^{1/2}_x \cdot 10^{-6}$, $A \cdot s^{1/2}$		$i \cdot (\tau_I + \tau_{II})^{1/2} \cdot 10^{-6}$, $A \cdot s^{1/2}$		Potențial de echilibru, V		Valoarea aparentă, n	
		τ_I	τ_{II}	x = I	x = II	experimentat	corectat	$E_{I\,\tau/4}$	$E_{II\,\tau/4}$	n_I	n_{II}
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	16	23,58	10,40	77,68	51,59	93,26	107,35	-0,354	-0,848	1,96	1,58
2	20	15,20	5,60	77,97	47,33	91,21	105,26	-0,355	-0,853	1,90	1,55
3	30	7,03	1,77	79,55	39,91	90,24	99,85	-0,358	-0,857	1,95	1,51
4	40	3,98	1,13	79,74	42,52	90,33	99,28	-0,361	-0,866	1,95	1,55
5	50	2,50	0,77	79,05	43,87	90,37	97,65	-0,366	-0,883	1,95	1,57
										$n_I = 1,94$	$n_{II} = 1,55$

Trebuie precizat că procesul de electroreducere al oxigenului devine mai reversibil cu creşterea *p*H-ului, valorile timpilor de tranziţie se micşorează, iar cele ale potenţialelor de echilibru se deplasează spre valori pozitive în aşa fel încât în mediu de KOH 1M, reducerea se desfăşoară în două etape (curba 3, fig. 1).

Concluzii

Din studiile întreprinse se constată că pentru electrodul fir de argint, câmpul său de difuzie aproximează în bună parte difuzia lineară, iar programul utilizat poate fi aplicat şi altor electrozi cu:
r_0 7×10^{-3} [m], respectiv $D^{1/2}/r_0 < 0{,}2$ [$s^{-1/2}$].

De asemenea, se constată că prin creşterea *p*H-ului reversibilitatea reacţiei de electroreducere a oxigenului este mai bună. Acest efect este pus în evidenţă prin scăderea timpului de tranziţie, precum şi prin valorile potenţialului de echilibru tot mai pozitive. Reacţia de electroreducere se desfăşoară într-o singură treaptă în primele două medii de electrolit cu participarea a patru electroni şi în două trepte în KOH 1M, cu participarea a câte doi electroni la fiecare treaptă de reducere.

Bibliografie

1. ADAMS, R.N., Electrochemistry at Solid Electrodes M. Dekker Inc., New York, 1969, p. 280
2. PICĂ, E. M., Teză de doctorat, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, 1990
3. RUSSEL, D. şi PETERSON, M., J. Electroanal Chem., 5, 1963, p. 467
4. EVANS, D. H. şi PRICE, J.E., J. Electroanal Chem.,5, 1963,p.77
5. *** Turbo Pascal Version 6.0 User's Guide, Borland International, Inc. 1983
6. *** Turbo Pascal Version 6.0 Programmer's Guide, Borland International, Inc. 1983

Intrat în redacţie: 7. VII 1992

Brevete

PROCEDEUL PENTRU OBŢINEREA ACIDULUI IODHIDRIC

Brevet RO nr. 102 686
Int. Cl.[5]: C01B 7/13

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea acidului iodhidric, în soluţie apoasă. Produsul se obţine din iod, monoxid de carbon şi apă, în prezenţă de catalizatori aleşi dintre pentacarbonil de fier, $Fe(CO)_5$, sulfat de fier cristalizat, $FeSO_4 \times 7H_2O$, iodura de fier anhidră, FeI_2. Reacţia se desfăşoară în intervalul de temperatură de 100-130°C şi la presiunea totală de 50 atmosfere.

Invenţia prezintă următorul avantaj:
-lărgeşte gama procedeelor de obţinere ale acidului iodhidric.

ELISABETA CHIRILĂ
VASILE MAGEARU

Determinarea conţinutului de S^{2-} în apele poluate prin spectrometrie de absorbţie moleculară cu paraaminodimetilanilină

CZ: 535. 322. 1

This paper presents a rapid method for the analysis of S^{2-} ions content, in the polluted waters resulting from the petrochemical industry,using the visible absorption spectrometry.
The method principle consists in getting the methylene blue,by treating the sample with paraaminodimethylanyline in the presence of $FeCl_3$ and by measuring the absorbance at 660-674 nm wavelengths.
The optimum operating conditions were determined. The method is applicable to the waters having a content of 0.02 - 20 mg S^{2-}/l

Determinarea cât mai rapidă a conţinutului în ioni S^{2-} din apele reziduale rezultate din procesele tehnologice de prelucrare a ţiţeiului, îndeosebi a celui sulfuros, are o importanţă deosebită atât pentru controlul proceselor de fabricaţie, cât şi în interiorul instalaţiei de epurare finală a apelor reziduale pentru calculul dozelor de reactivi utilizaţi la depoluare. De asemenea, concentraţia în ioni S^{2-} a apelor evacuate la emisar este unul din indicatorii de calitate prevăzuţi în acordul de funcţionare a complexelor petrochimice.

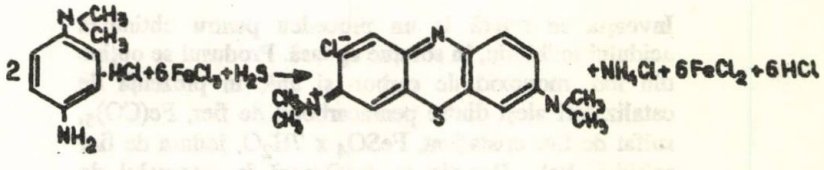
Literatura de specialitate menţionează numeroase metode de determinare spectrometrică a anionului S^{2-} din ape [1,2,3].

Formarea compuşilor coloraţi în urma sulfurării unor diamine ocupă un loc distinct printre metodele de determinare cantitativă a S^{2-} Astfel,s-au utilizat : *p*-fenilen diamina, *p*-aminodimetilanilina, *p*-aminodimetilanilina-oxalat sau chiar amestecuri de diamine.

În literatură mai sunt citaţi ca reactivi pentru determinarea colorimetrică a S^{2-} nitroprusiatul de sodiu, cristal violet + tetraiodomercuriat (II), $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3COO)_2$.

În această lucrare se propune ca pornind de la reacţia de obţinere a albastrului de metilen din paraminodimetilanilină în prezenţa S^{2-}, să se precizeze condiţiile efective de lucru în cazul analizei spectrometrice a S^{2-} din apele poluate rezultate în complexele petrochimice.

Reacţia chimică ce stă la baza determinării S^{2-} este:



Deoarece la reacţie participă un ion colorat (Fe^{3+}), este necesar să se utilizeze un agent de mascare a acestuia.

În literatură există mai multe metode de realizare a reacţiei prezentate, folosind soluţii diferit preparate de paraaminodimetilanilină, $FeCl_3$ şi agenţi de mascare.

Chim. ELISABETA CHIRILĂ, Universitatea "Ovidius" Constanţa. Facultatea de Inginerie.
Prof. dr.chim. VASILE MAGEARU, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie

Partea experimentală

Aparatură

Spectrele de absorbţie au fost înregistrate cu ajutorul unui aparat Specord UV-VIS Carl Zeiss Jena, iar măsurătorile de absorbanţă s-au realizat la un aparat Spekol 10, în cuve cu grosimea de 1 cm.

Modul de lucru:

Au fost întrebuinţate următoarele soluţii de lucru:

- soluţie apoasă de $Na_2S.9H_2O$ (Merck) cu un conţinut de 100µgS^{2-} / ml - etalon de bază. Concentraţia soluţiei a fost verificată prin titrare iodometrică;
- soluţie de clorhidrat de paraaminodimetilanilină preparată prin dizolvarea a 0,5 g substanţă în 150 ml soluţie de HCl concentrat, c.p. ;
- soluţie de $(NH_4)_2 HPO_4$ 40%;
- soluţie de $FeCl_3$ 1%.

Toate soluţiile au fost preparate cu apă bidistilată fiartă şi răcită în vederea eliminării gazelor dizolvate.

Pentru trasarea curbelor de absorbţie s-au preparat soluţii de lucru astfel:

În baloane cotate de 50 ml, s-au pipetat cantităţi diferite din soluţia de S^{2-}, s-au adăugat circa 30 ml apă distilată fiartă şi răcită, apoi 2,5 ml soluţie de clorhidrat de paraaminodimetilanilină, 0,5 ml $FeCl_3$, 0,2 ml soluţie $(NH_4)_2 HPO_4$ şi s-au adus la semn cu apă.

Spectrele s-au înregistrat folosind pentru comparaţie soluţii martor, care conţin aceeaşi cantitate de reactivi şi de agent de mascare ca şi probele de măsurat. Din spectrul de absorbţie s-a constatat că maximul de absorbţie al compusului este la 665 nm, lungime de undă utilizată ulterior în cadrul determinărilor efectuate. Luând în lucru volume diferite de soluţie de Na_2S s-a studiat dependenţa absorbanţei de concentraţia în S^{2-}. S-au realizat numeroase măsurători de absorbanţă pe diferite domenii ale concentraţiei ionului S^{2-} din ape (0,01-0,2 mg/l; 0,2-1,2 mg/l; 1-10 mg/l; 6 ,65-53,2 mg/l) , urmărindu-se:

- respectarea legii Lambert-Beer;
- intervalul de timp în care compusul este stabil (s-au efectuat citiri la 10, 20, 30, min. şi a doua zi).

În figura 1 se redă curba de calibrare pentru determinarea S^{2-} cu paraaminodimetilanilină prin metoda descrisă pentru intervalul de concentraţii 0,2 - 1,2 mgS^{2-}/l (6,59 - 39,56 µmoli/l)

Coeficientul molar de absorbţie este 25000 $lmoli^{-1}\ cm^{-1}$.

Dezvoltarea culorii se produce în intervalul 0-10 min compusul păstrându-şi stabilitatea până a doua zi.

Determinarea S^{2-} din apele reziduale rezultate în complexele petrochimice

Experimentările au fost efectuate în laboratorul instalaţiei de epurare finală a apelor reziduale de la PETROMIDIA S.A .

Concentraţia în S^{2-} a apelor rezultate din procesele tehnologice variază în limite foarte largi (5- 300 mg/l), iar concentraţia maximă admisă în apa evacuată este de 0,3 mg/l. Probele trebuiesc analizate imediat după prelevare.

În cazul concentraţiilor mari se procedează la diluarea probelor cu apă distilată fiartă şi răcită.

Pentru realizarea determinării, se pipetează o cantitate cunoscută din proba de apă, filtrată în prealabil, ca atare sau diluată, într-un balon cotat de 50 ml. Se adaugă 2,5 ml soluţie de paraaminodimetilanilină, 0,5 ml $FeCl_3$, 0,1% şi 0,2 ml soluţie $(NH_4)^2 HPO_4$ 40%. Se aduce la semn cu apă bidistilată fiartă şi răcită. După 10 min se citeşte absorbanţa la λ=665 nm. Valoarea absorbanţei se extrapolează pe curba de calibrare, găsindu-se valoarea concentraţiei.

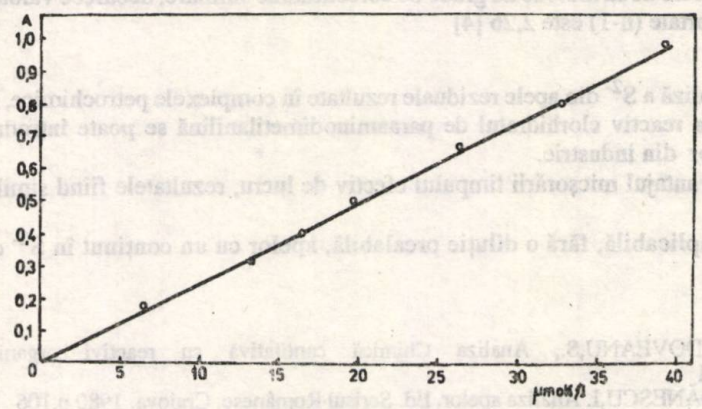


Fig.1. Curba de calibrare pentru determinarea spectrometrică a S^{2-}

Tabelul 1

DETERMINAREA CORECTITUDINII RELATIVE
A METODEI VOLUMETRICE ŞI SPECTROMETRICE DE ANALIZĂ A S^{2-}

Proba nr.	S^{-2}, mg/l		Diferenţa	
	Volumetric	Spectrometric	d	d^2
1.	0,72	0,79	+0,07	0,0049
2.	1,52	1,61	+0,09	0,0081
3.	2,71	2,72	+0,01	0,0001
4.	5,02	4,95	–0,07	0,0049
5.	8,14	8,20	+0,06	0,0036
6.	11,50	12,00	+0,5	0,25
7.	15,69	14,90	–0,79	0,6241
8.	22,50	24,00	+1,50	2,25
9.	37.01	35,85	–1,16	1,3456
10.	88,62	86,82	–1,8	3,24

Calcule :

S^{2-} (mg / l) = C (citită pe curbă). D (diluţie)

Pentru a compara rezultatele obţinute în determinarea S^{2-} s-au realizat în paralel seturi de probe la care s-a determinat concentraţia în S^{2-} prin metoda volumetrică şi spectrometrică. S-a determinat corectitudinea relativă a celor două metode analitice utilizând testul "t" pe perechi[4].

În tabelul 1 se prezintă rezultatele obţinute.

Relaţiile de calcul utilizate sunt următoarele:

$$\bar{d} = 0,159; \sum d = 1,59; \sum d^2 = 7,7313$$

$$S_d^2 = \frac{\sum d^2 - \frac{(\sum d)^2}{n}}{n-1} = 0,8309$$

$$t = \frac{\bar{d}}{\sqrt{\frac{S_d^2}{n}}} = 0,5517$$

în care :

- d reprezintă diferenţa între două dozări ale aceleiaşi probe prin metode diferite;
- n = numărul de determinări;
- S^2_d = deviaţia standard pentru diferenţa d între rezultatele paralele ale perechilor de probe.

Valoarea obţinută pentru "t" conduce la concluzia că nu există o diferenţă mare între cele două seturi de măsurători şi deci cele două metode au grade de corectitudine similare, deoarece valoarea critică a lui "t" pentru 9 grade de libertate (n-1) este 2,26 [4]

Concluzii

Metoda de analiză a S^{2-} din apele reziduale rezultate în complexele petrochimice, prin spectrometrie în vizibil utilizând ca reactiv clorhidratul de paraaminodimetilanilină se poate introduce cu uşurinţă în practica laboratoarelor din industrie.

Ea prezintă avantajul micşorării timpului efectiv de lucru, rezultatele fiind similare celor obţinute prin metoda clasică.

Metoda este aplicabilă, fără o diluţie prealabilă, apelor cu un conţinut în S^{2-} cuprins între 0,02 - 20 mg/l.

Bibliografie

1.POPA,G. şi MOLDOVEANU,S., Analiza Chimică cantitativă cu reactivi organici, Ed. Tehnică, Bucureşti,1969,p.241

2. PĂTROESCU,C.şi GĂNESCU,I. Analiza apelor, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1980,p.106

3. xxxx - The testing of water- E.Merck, 1982,p.190

4. HOLME,D.J. şi PECK,H., Analytical biochemistry, Ed.Longman, 1983, p.6;

Intrat în redacţie: 5 V 1992

MARIA PLENICEANU
NICOLAE MUREŞAN

Combinaţii complexe înrudite prin reacţii cu transfer de electroni. Complecşi metalici de Cu(II) şi Ni(II) cu 5-hidroxi-6-mercapto-7,8-benzofenazina

CZ: 661. 783./. 789

This paper presents the data about the synthesis and the characterization of the complex combinations formed by Cu^{2+} and Ni^{2+} ions with 5-Hidroxy-6-Mercapto-2,8-Benzophenazine. These complexes are characterized by elementary chemical analysis, conductometric determinations, spectral analysis in UV-VIS, IR and RES ranges. On the basis of the correlation of the experimental data obtained by using these complexes, the general formula was attributed $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[ML_2]$ where $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]+$ is n-tetrabutyl Ammonium cation. M is Cu^{2+} or Ni^{2+} and L is the ligand (5-Hidroxy-6-Mercapto-7,8-Benzophenazine).

According to the general formula it follows that for the obtained complex combinations Cu(II) and Ni(II) are metallic ions and 5-Hidroxy-6-Mercapto-7,8-Benzophenazine is the ligand containing as electron donors oxygen and sulphur atoms. The complexes presentated have been used for the realisation of two ions selective electrodes with liquid membrane necessary for the potentiometric determination of Cu^{2+} and Ni^{2+} cations.

Chimia coordinativă a realizat progrese însemnate în ultimii ani prin descrierea şi caracterizarea unui număr însemnat de combinaţii complexe înrudite între ele prin reacţii de transfer de electroni, pe care le formează ionii metalelor tranziţionale cu liganzi, care conţin azotul, oxigenul şi sulful ca atomi donori [1-7].

Importanţa deosebită a acestor combinaţii complexe constă în stabilitatea lor, structurile lor electronice şi spaţiale neobişnuite determinate atât de comportarea ionilor de metal tranziţional, ca ioni metalici de clasă (b), respectiv de acizi Lewis moi [8-10], cât şi de proprietăţile donoare ale atomilor de azot, sulf şi oxigen. Aceasta explică şi proprietatea deosebită a combinaţiilor complexe respective de a participa cu multă uşurinţă la reacţii reversibile de transfer de electroni, fără modificarea geometriei coordinaţiei [11-15].

În dorinţa de a contribui la extinderea studiilor în acest domeniu al chimiei coordinative, în această lucrare sunt prezentate date privind combinaţiile complexe, pe care le formează ionii de Cu(II) şi Ni(II) cu 5-hidroxi-6-mercapto-7,8-benzofenazina ca ligand. Combinaţiile complexe obţinute se încadrează în speciile de tip $M\text{-}O_2S_2$ şi sunt caracterizate prin datele experimentale rezultate din analizele elementare, determinări de puncte de topire, date conductometrice, analize spectrale în UV-VIS şi IR, precum şi cele de rezonanţă electronică de spin.

Determinări experimentale

Reactivii folosiţi: soluţii alcoolice de sodiu metalic, în care se dizolvă ligandul (5-hidroxi-6-mercapto-7,8-benzofenazina), soluţii alcoolice cu $CuCl_2$ anhidră şi respectiv $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, precum şi bromură de *n*-tetrabutil amoniu.

Aparatura folosită: aparat Specord IR-71, Zeiss-Jena, Specord UV-VIZ, Zeiss-Jena, conductometru Radelkis OK-102, aparat ART-5 IFA Bucureşti (pentru determinarea spectrelor RES).

Dr. chim. MARIA PLENICEANU şi prof. dr. NICOLAE MUREŞAN, Universitatea din Craiova. Facultatea de Ştiinţe

Rezultate şi discuţii

Combinaţiile complexe, pe care le formează Cu(II) şi Ni(II) cu 5-hidroxi-6-mercapto-7,8-benzofenazina ca ligand, pe baza datelor experimentale menţionate, se încadrează în formula generală $[(n\text{-}C_4H_9)4N]_2[M\text{-}L_2]$, în care M este Cu(II), respectiv Ni(II); L este ligandul, iar $[(C_4H_9)_4N]^+$ este cationul de *n*-tetrabutil amoniu.

Rezultatele experimentale obţinute pe baza analizei elementare pentru combinaţiile complexe preparate sunt prezentate în tabelul 1.

Datele experimentale privind punctele de topire şi conductivităţile electrice molare sunt prezentate în tabelul 2.

Formularea combinaţiilor complexe $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[CuL_2]$ şi $[n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[NiL_2]$, poate fi explicată numai dacă se admite că 5-hidroxi-6-mercapto-7,8-benzofenazina funcţionează ca ligand bidentat, iar Cu şi Ni se află în starea lor de oxidare stabilă +2.

Datele spectrale din domeniile vizibil şi ultraviolet, prezentate în tabelul 3, permit concluzii privitoare la simetria spaţială a complecşilor obţinuţi.

Tabelul 1

ANALIZELE CHIMICE ALE COMBINAŢIILOR COMPLEXE ALE Cu(II) şi Ni (II) CU 5-HIDROXI-6-MERCAPTO-7,8-BENZOFENAZINA

Sistemul	Elementul analizat										Formula
	M%		C%		H%		S%		N%		
	Calculat	Exp.	Calculat	Exp.	Calculat	Exp.	Calculat	Exp.	Calculat	Exp.	
Cu(II)-L-$[(n\text{-}C_4H_9)_4N]^+$	7,25	8,12	65,78	65,23	6,39	6,10	7,31	7,55	9,58	9,01	$[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[Cu\,L_2]$
Ni(II)-L-$[(n\text{-}C_4H_9)_4N]^+$	6,73	7,15	66,14	65,89	6,42	6,10	7,35	7,67	9,63	9,13	$[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[Ni\,L_2]$

Tabelul 2

PRINCIPALELE PROPRIETĂŢI FIZICE ALE COMPLECŞILOR DE Cu(II) ŞI Ni(II) CU 5-HIDROXI-6-MERCAPTO-7,8-BENZOFENAZINA

Compusul	Punct de topire, °C	Conductivitatea electrică molară, $cm^2\ ohm^{-1}\ mol^{-1}$	Culoarea
$[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[Cu\,L_2]$	360	163	maron
$[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[Ni\,L_2]$	296	148	maron deschis

Tabelul 3

TRANZIŢIILE ŞI ATRIBUIRILE ACESTORA ÎN SPECTRELE ELECTRONICE ALE COMPLECŞILOR DE Cu(II) ŞI Ni(II) CU 5-HIDROXI-6-MERCAPTO-7,8-BENZOFENAZINA

Combinaţia complexă	Benzile de energie observate, cm^{-1}	Atribuiri
$[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[Cu\,L_2]$	34 600 25 300 22 150	$M\rightarrow L\ (\sigma^*\rightarrow\pi^*)$ $L\rightarrow M(\pi_2)^2\ (\pi_1)^2\ (\sigma^*) = {}^2A_g$ $L\rightarrow M(\pi_2)^2\ (\pi_1)^2\ (\sigma^*) = {}^2A_g$
$[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[Ni\,L_2]$	33 500 23 200 15 800	$L\rightarrow L;\ {}^1A_g\rightarrow{}^1B_{2u}\ (3b_{1u}\rightarrow 4b_{3g})$ $M\rightarrow L;\ {}^1A_{1g}\rightarrow{}^1B_{2u}$ $d\rightarrow d;\ 1A_{1g}\rightarrow{}^1B_{2g}\ (xz\rightarrow xy)$

Tabelul 4

FRECVENȚELE CARACTERISTICE ÎN IR ALE COMBINAȚIILOR COMPLEXE ALE Cu(II) ȘI Ni(II) CU 5-HIDROXI-6-MERCAPTO-7,8-BENZOFENAZINA (cm^{-1})

Compusul	υ_{OH}	υ_{SH}	$\upsilon_{C=C}$ de schelet	υ_{C-N} $\upsilon_{C=N}$	υ_{C-H} de deformare în plan	υ_{H} nesubstituit benzen	γ_{2CH} legănare în plan	γ_{4CH} legănare în plan	υ_{C-S}
$[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[CuL_2]$	3160 u. slab	2200 u. slab	1620 m. 1145 i.	1270 f.i. 1225 u.	1050 m.	725 s.	830 s.	760 i.	690 u.
$[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[NiL_2]$	3175 u. slab	2215 u. slab	1625 m. 1145 i.	1273 f.i. 1220 u.	1055 m.	730 s.	830 s.	765 i.	695 u.

Maximele de absorbție de la 34600 cm^{-1}, 25300 cm^{-1} și 22150 cm^{-1} prezente în spectrul combinației complexe de Cu(II) sunt atribuite în comparație cu maximele de absorbție prezente la aproximativ aceleași valori ale numărului de undă în spectrul ionului complex $[Cu(mnt)_2]^{2-}$, având structura plan-pătrată, obținut și caracterizat de Wiliams și colaboratori [5].

Maximul de absorbție intens de la 34600 cm^{-1} se atribuie unei tranziții de transfer de sarcină de tip metal → ligand (M → L) ($\sigma^* - \pi^*$), pe când maximele de la 25300 cm^{-1} și 22150 cm^{-1} din domeniul vizibil, mai puțin intense, se atribuie unor tranziții de transfer de sarcină ligand → metal (L → M). Ele sunt în acord cu o stare fundamentală de dublet.... $(\pi_2)^2(\pi_1)^2(\sigma^*) = {}^2Ag$.

În cazul complexului de Ni(II), maximele de absorbție de la 33500 cm^{-1} 23200 cm^{-1} și 15800 cm^{-1}, prezente în spectru, sunt atribuite în comparație cu maximele de absorbție prezente la aproximativ aceleași valori ale numărului de undă în spectrul ionului complex $[Ni(mnt)_2]^{2-}$, având structură plan-pătrată, obținut și carcaterizat de Eisenberg și colaboratori [16].

Maximul de absorbție intens de la 33500 cm^{-1} din domeniul ultraviolet se atribuie unei tranziții interligand L → L, ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{2u}$ ($3b_{1u} \rightarrow 4b_{3g}$), pe când maximele de la 23200 cm^{-1} și 15800 cm^{-1} din domeniul vizibil, mai puțin intense, se atribuie, primul, unei tranziții de transfer de sarcină de tip metal → ligand, M → L, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$, iar cel de al doilea este atribuit unei tranziții electronice de tip d → d, $1A_{1g} \rightarrow$ → ${}^1B_{2g}$ (xz → xy).

Frecvențele de vibrație caracteristice în IR pentru combinațiile coplexe obținute sunt prezentate în tabelul 4. Ele permit concluzii privitoare la modul de coordonare a ligandului la ionul metalic central.

În literatura de specialitate, coordinarea 5,6-ditio-7,8-benzofenozinei la ionii metalici de Cu(II) și Ni(II) prin intermediul celor doi atomi de sulf ai grupărilor SH-aflate în poziție orto în molecula acestui ligand bidentat -este bine dovedită [17].

Este de presupus ca 5-hidroxi-6-mercapto-7,8-benzofenazina să se coordineze la ionii metalici Cu(II) și NI(II), prin grupările OH și SH aflate în poziție orto în molecula acestui ligand, respectiv prin atomii de oxigen și de sulf ca donori de electroni.Dacă coordinarea se realizează în acest mod, atunci este de așteptat ca frecvențele caracteristice datorate vibrației grupărilor OH și respectiv SH, care în spectrul ligandului liber apar sub forma unor umeri de 2450 cm^{-1}, 2390 cm^{-1} și respectiv 3240 cm^{-1}, să apară mult modificate ca poziție și intensitate în spectrele IR ale complecșilor studiați.

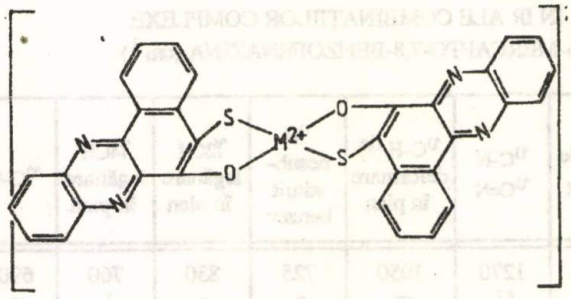
Datele experimentale prezentate în tabelul 4 confirmă riguros presupunerile autorilor, dovedind că 5-hidroxi-6-mercapto-7,8-benzofenazina se coordinează la ionii metalici de Cu(II) și Ni(II) prin atomii de oxigen și de sulf ca atomi donori.

Participarea cuprului și nichelului în starea de oxidare stabilă +2 la formarea combinațiilor complexe a fost confirmată prin determinarea spectrelor RES ale celor două combinații complexe obținute.

Prezența unui semnal relativ intens în spectrul RES al $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[CuL_2]$ confirmă prezența în acest compus a ionului Cu^{2+} cu configurație electronică d^9.

Lipsa semnalului din spectrul RES al complexului $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[NiL_2]$ este o dovadă certă a absenței electronilor neîmperecheați și deci, o confirmare a structurii electronice d^8 pentru ionul de Ni(II).

Aceste date experimentale sunt de asemenea în acord cu formulările date pentru complecșii obținuți pe baza analizelor chimice elementare în sensul că cele două metale, Cu(II) și Ni(II), participă la formarea



Schema 1

complecşilor în starea lor de oxidare stabilă +2, iar ligandul formează legături chimice stabile cu aceşti ioni prin atomii de oxigen şi respectiv de sulf, ca atomi donori.

Toate aceste date experimentale permit să se atribuie combinaţiilor complexe obţinute următoarea formulare structurală generală, în care M^{2+} este Cu^{2+} şi respectiv Ni^{2+} (schema 1).

Valorile conductivităţilor electrice molare prezentate în tabelul 2 confirmă prezenţa în soluţie a acestui anion complex.

Complecşii obţinuţi au fost utilizaţi în practică pentru realizarea a doi electrozi ion-selectivi cu membrană lichidă pentru dozare potenţiometrică a cationilor de Cu^{2+} şi Ni^{2+} [18].

Concluzii

În această lucrare sunt prezentate sintezele şi determinările experimentale necesare pentru obţinerea şi caracterizarea combinaţiilor com-plexe pe care le formează Cu(II) şi NI(II) cu 5-hidroxi-6-mercapto-7,8-benzofenazina ca ligand.

Rezultatele experimentale obţinute din analiza elementară a complecşilor preparaţi, precum şi cele bazate pe determinările conductometrice ale punctelor de topire, spectrele în UV-VIS, IR şi RES, au permis stabilirea participării la formarea combinaţiilor complexe ale cuprului şi nichelului sub formă de ioni divalenţi stabili, iar a ligandului sub formă bidentată, având ca atomi donori atomii de oxigen şi respectiv de sulf.

Pe baza acestor date complecşii de Cu(II) şi Ni(II) se formulează ca $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[ML_2]$ având structură plan-pătrată şi se comportă în soluţie ca anion complex divalent stabil.

Bibilografie

1. MUREŞAN, V. şi MUREŞAN , N., Polyhedron, 1992 (sub tipar)
2. MUREŞAN, V. şi MUREŞAN, N., Rev. Roum Chim., 1991, (sub tipar)
3. MUREŞAN, V. şi MUREŞAN, N., Rev. Roum Chim., 1992 (sub tipar)
4. CORNEANU, G., CORNEANU, M., MUREŞAN, V. şi MUREŞAN, N., ICMAA-III, Third International Conference on Mechanisms of Antimutagenesis and Anticarcinogenesis, Lucca, Italy, May 5-10, 1991
5. WILLIAMS, R., BILLING, E., WATERS, J.H. şi GRAY, H.B., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1966, p. 43
6. NEGOIU, D., MUREŞAN, V., MUREŞAN, N. şi MIU-RĂDULESCU, G., Rev. Roum Chim. **24**, 1979, p. 24
7. EISENBERG, R., Progr. Inorg., Chem., **12**, 1970, p. 295
8. PEARSON, R. G., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 3533
9. PEARSON, R. G., J. Chem. Educ., **45**, 1968, p. 581, 643
10. MC CLEVERTY, J.A., Progr. Inorg. Chem., **10**, 1968, p. 49
11. AHRLAND, S., CHATT, J. şi DAVIES, N.D., Quart. Rev., **12**, 1958, p. 265
12. MUREŞAN, N. şi MUREŞAN, V., Rev. Roum Chim. **24**, nr. 8, 1979, p. 1123
13. KRAMER, G.J., Synthetic Metals, **19**, nr. 1-3, 1987, p. 745
14. SCHWETZER, D., Ber. Bunsengesellchaft für Phys. Chem., **91**, nr. 9, 1987, p. 890
15. KOBAYASHI, A., Solid State Communication, **62**, nr. 2, 1987, p. 57
16. EISENBERG, R., IBERS, J.A., CLARK, J.H. şi GRAY, H.B., J. Amer. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 113
17. MUREŞAN, N., "Combinaţii cu sulf" (teză de doctorat), Institutul Poltehnic Bucureşti, 1975
18. PLENICEANU, M., Electrozi ion-selectivi pentru determinarea potenţiometrică a ionilor de cupru şi nichel. Aplicaţii analitice (teză de doctorat), Institutul Politehnic Bucureşti, 1986

Intrat în redacţie: 29. IX 1992

BIOTEHNOLOGIE

Fosile biochimice IX

Una dintre cele mai eficiente căi de stabilire a statutului de fosilă biochimică a unui compus oarecare este urmărirea pe cât posibil în timp şi mai ales în spaţiul taxonomic al evoluţiei. In aceste condiţii evoluţia în timp a unui anumit model structural, corelată cu principiile cele mai generale ale evoluţiei poate aduce anumite precizări cum ar fi abandonarea unui model structural ca fiind perimat, reechilibrarea informaţională a unei anumite structuri în raport cu o nouă ambianţă taxonomică, amplasarea unui model structural vechi în condiţii metabolice noi sau formarea unui model structural nou dintr-unul mai vechi (care, evident, în aceste condiţii îşi revelează statutul de fosilă biochimică). Desigur însă nu este foarte simplă selectarea celor mai ilustrative exemple. Din acest motiv, conform unor principii mai vechi, deja practicate, principalul criteriu de selecţie va fi apartenenţa modelului structural respectiv la una din clasele fundamentale de compuşi (zaharuri, aminoacizi, hidroxiacizi, gliceride, baze nucleice etc.). Această apartenenţă poate fi directă, aparentă sau imediată, astfel încât prezentarea ei nu mai ridică probleme. Există însă şi situaţia în care un anumit compus, o anumită structură aparţine uneia dintre liniile metabolice fundamentale enumerate mai sus, într-un mod indirect, mai puţin aparent şi desigur prin intermediul unei căi metabolice proprii. Tocmai existenţa unor asemenea situaţii necesită o foarte atentă evaluare căci, de regulă, descrierea unor asemenea căi metabolice deschide accesul spre înţelegerea unor aspecte ale evoluţiei pe care în prezent le cunoaştem ceva mai puţin. Din punctul de vedere strict practic al utilizării biotehnologice, cunoaşterea acestor situaţii este deosebit de avantajoasă, căci în acest fel pot fi stabilite potenţialele adevărate ale diferiţilor agenţi de bioconversie. În acest fel se poate renunţa din timp, şi în mod economic, la acele cercetări care îşi propun realizarea unor acte de bioconversie pentru care agenţii de bioconversie respectivi se vor dovedi inapţi din considerente legate de respectarea anumitor linii de evoluţie ale proceselor metabolice angajate în biotehnologiile vizate. In virtutea acestor consideraţii, în cele ce urmează va fi examinată situaţia formării în diferite biosisteme (diferite ca poziţie taxonomică) a unor derivaţi ai unei interesante structuri heterociclice: este vorba de structura fenoxazinică sau mai exact vorbind este vorba de structura derivată, fenoxazonică. Asupra formării sistemului de bază (sistemul fenoxazinic), chimia organică reţine ca ilustrativă condensarea bimoleculară ciclizantă a o-aminofenolului la + 250°C în prezenţa unui mol de HCl. In această situaţie se produce o eliminare de NH_3 (sub formă de NH_4Cl) între cele două grupe - NH_2 şi concomitent (sau poate anterior, sau poate ulterior) eliminarea unei molecule de H_2O între cele două grupe - OH fenolice. Remarcăm în treacăt faptul că nu are loc o condensare ciclizantă de tip antiparalel care ar fi făcut să se elimine două molecule de H_2O între două perechi de grupe - OH şi -NH_3 cu formarea iniţială a dihidrofenazinei care apoi s-ar fi dehidrogenat cu multă uşurinţă la fenazină. De altfel această înclinaţie spre oxidare este caracteristică şi fenoxazinei care tinde să se transforme în fenoxazonă. Am insistat puţin asupra modelului abiotic de sinteză al structurii fenoxazinice deoarece acesta este refuzat în biosisteme în favoarea posibilităţii ulterioare de conversie rapidă la structura fenoxazonică. Nu este prima oară când un proces enzimatic prevede unul neenzimatic pe care îl înglobează într-o secvenţă metabolică de sinteză. Este o chestiune asupra căreia se va reveni pe larg după ce vor fi prezentaţi compuşii în a căror structuri se întâlnesc aceste cicluri fenoxazonice. Pentru a face acest lucru în cele ce urmează vor fi examinaţi compuşii din figura 1.

În ordinea prezentării lor compuşii sunt: (I) - xantomatina, pigment ocular al unor insecte şi a numeroşi crustacei; (II) - cinabarina; (III) - acidul cinabarinic; (IV) - tramesanguina, găsite în Polystictus cinnabarinus şi Trametes cinnabarina; (V) - actinomicina, produsă de genurile Streptomyces şi Micromonospora.

Inaintea oricărui alt comentariu asupra structurii acestor compuşi se impune constatarea că biosistemele producătoare ocupă nişte poziţii taxonomice bine definite şi care au semnificaţie destul de clară pentru problema pe care o discutăm. Astfel, actinomicina (şi în general actino-micinele) ocupă cea mai de jos poziţie taxonomică, biosistemele producătoare fiind microorganisme, deci regnul microbian. Cinabarina, acidul cinabarinic şi tramesanguina sunt produse de metabolismul vegetal, deci este vorba de regnul vegetal. In fine xantomatina este produsă în corpul unor insecte deci este un compus care ţine de regnul animal. Este drept că este vorba de începuturile regnului animal, insectele fiind taxoni inferiori ai acestui regn.

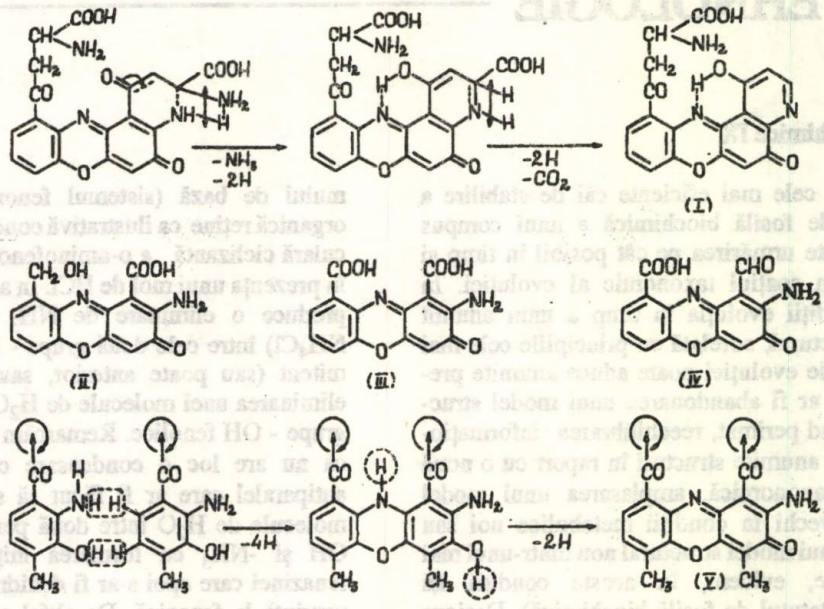


Fig. 1

Cele de mai sus ne îndreptăţesc să conchidem că aceşti compuşi sunt repartizaţi pe un spaţiu evolutiv deosebit de amplu odată ce ei sunt prezenţi în toate cele trei regnuri ale biosferei. Avem chiar convingerea că în realitate există chiar mai mulţi compuşi de acest tip dar probabil că ei încă nu au fost descoperiţi. In orice caz această foarte consistentă prezenţă a acestor compuşi, la niveluri foarte diferite, ale evoluţiei sugerează concluzia că această structură de tip fenoxazinic (adică fenoxazonic) este deosebit de importantă de vreme ce biosistemele au menţinut-o atâta timp. Ceva mai mult, exploatarea sa la diferite (chiar foarte diferite) trepte ale evoluţiei dovedeşte un ataşament foarte ferm al biosistemelor care, în fiecare situaţie taxonomică dată, au interpretat sistemul în sensul acelor proprietăţi chimice care îi servesc mai bine scopurile fiziologice. Faptul că este vorba de o structură chimică foarte importantă constituie elementul decisiv care a făcut posibilă supravieţuirea utilizării acestui sistem heterociclic. Din punctul de vedere al repartizării sale taxonomice sistemul are poziţia tipică a unei fosile biochimice, apărând la microorganisme, menţinându-se la vegetale şi intrând în regnul animal (probabil cu greutate) numai pe la partea inferioară, adică la insecte (nevertebrate). Această deosebită importanţă a sistemului fenoxazin-fenoxazonic este vizibilă de asemenea şi aspectul cel mai caracteristic al acestei chestiuni: chestiunea formării, sau mai exact a sintezei chimice a sistemului. Aşa cum arătam anterior sinteza nucleului fenoxazinic este concepută în chimia organică, în modul cel mai simplu prin condensarea ciclizantă bimoleculară a structurilor o-amino-fenolice prin eliminarea NH_3 între două grupe - NH_2, cu formarea consecutivă a punţii - NH- şi eliminarea H_2O între două grupe - OH, cu formarea consecutivă a punţii eterice (-O-). Eliminarea H_2O sau chiar a NH_3 sunt procese care se produc foarte frecvent în metabolism şi deci o asemenea cale putea fi urmată cu multă uşurinţă, existenţa mecanismului ciclizării nefiind, în sine, o problemă pentru procesul sintetic, dacă acesta ar fi fost modelul ales. De altfel în cazul unuia dintre compuşi (xantomatina) ciclizarea dezaminantă se şi foloseşte (însă într-o etapă ceva mai târzie). Faptul că nu această cale de sinteză este practicată are semnificaţia unui act de alegere, după cum tot un act de alegere este şi neutilizarea principiului cuplajului antiparalel care ar fi condus la fenazină. Putem spune deci că sistemul, plecând ca reactant de la un derivat o-amino-fenolic, refuză succesiv ciclizarea prin deshidratare atât în varianta cuplajului antiparalel cât şi al celui paralel. Cu alte cuvinte biosistemele, unanime în dezvoltarea modelului de sinteză, urmăresc formarea structurii fenoxazonice după un model propriu. Ceea ce caracterizează acest model este mecanismul său oxidativ (mai exact vorbind dehidrogenant) aşa cum se vede în figura 1 la schema generală a formării compusului (V) - actinomicina. Aşa cum se poate observa procesul comportă două etape care, deşi în cursul sintezei sunt strâns asociate, reprezintă procese net diferite. Ceea ce le face de fapt inseparabile este caracterul de procese oxidative (dehidrogenante) şi mai ales modelul structural pe care ele îl urmăresc - fenoxazona. Primul proces este o ciclizare dehidrogenantă în care cei doi parteneri de reacţie îşi împart rolurile exact ca într-o reacţie de condensare clasică în care unul dintre parteneri este componenta

metilenică iar celălalt componenta carbonilică. In cazul de faţă componenta "carbonilică" (notată în fig. 1 prin C.C.) este molecula din partea stângă care participă la reacţie cu atomi de H legaţi de N şi de O.

Urmând aceeaşi convenţie analogică cea de a doua componentă, componenta " metilenică" (notată în fig. 1 prin C.M.) este o altă moleculă de acelaşi fel dar care participă la reacţie cu atomi de H ai ciclului benzenic. După cum se observă cele două molecule sunt orientate ambele cu grupările NH_2 în sus şi cu grupările OH în jos. In mod aparent deci este o orientare paralelă. Trebuie însă observat faptul că atomul de H pe care îl pierde grupa NH_2 a nucleului se află în faţa celui aflat în poziţia *para* faţă de grupa -OH a nucleului CM, aşa după cum atomul de H cu care participă la reacţie grupa OH a nucleului CC se află în faţa atomului de H al nucleului CM care se găseşte în poziţia *para* faţă de grupa NH_2 a acestui nucleu. In acest fel putem spune că are loc de fapt o condensare antiparalelă *para*-intermediată, căci atomul de H din poziţia *para* a unei grupe OH se elimină cu cel al unei grupe NH_2 iar atomul de H din poziţia *para* faţă de grupa - NH_2 se elimină cu cel al unei grupe - OH. In fine asupra acestui mecanism de ciclizare prin arilare dehidrogenantă (căci nucleu CM arilează grupele -NH_2 şi -OH ale nucleului CC) ar fi de spus că este un mecanism mult mai răspândit în biochimie, decât ar părea la prima vedere. Astfel la formarea depsidonelor acest proces a fost prezentat suficient de clar [1] iar în ceea ce priveşte bisflavonele [2] şi unele taninuri [3] comentariile ar fi inutile. Interesantă în cazul de faţă este utilizarea acestui mecanism pentru derivaţii o-hidroxi-anilinici. Aşa cum au dovedit-o studiile asupra sintezei actinomicinei, un asemenea cuplaj oxidativ este posibil şi în vitro [4], rezultatul fiind acelaşi ca şi în cazul procesului in vivo. Concluzia acestui fapt nu poate fi alta decât aceea că procesul biochimic nu poate fi considerat altfel decât un proces chimic în care biosistemul inter-vine selectiv prin reţinerea acelei proprietăţi chimice care îi serveşte cel mai bine scopurile. In fine cea de a doua etapă cea care face dintr-o structură fenoxazinică o structură fenoxazonică ar putea fi considerată un simplu proces dehidrogenant care formează o structură de tip *para*-benzochinonic (evident integrată structurii heterociclice deja constituite în etapa anterioară). Procesul este fără îndoială aşa ceva, dar nu numai atât. Ar trebui observat că în urma acestui proces molecula este separată în două zone structurale una redusă, benzenică, provenind din nucleul CC şi una oxidată, chinonică, provenind din nucleul CM. Am putea spune că în acest sens compusul ar fi o chinhidronă intramoleculară. In orice caz în conformitate cu un principiu mai general atunci când o structură conţine acelaşi element structural aflat în două stări diferite de oxidare, apare efectul cromogen, ceea ce se observă şi în acest caz. Practicarea acestei biosinteze dehidrogenante aminteşte situaţia la fel de arhaică a proceselor formării ligninei. Structura heterociclică a actino-micinei defineşte pe linia heterociclului median un ax imaginar care trece prin atomii de N şi O faţă de care putem spune că apar cele două zone distincte: la stânga zona redusă, la dreapta zona oxidată. Examinarea structurii celor trei grupe de compuşi (de origine microbiană, vegetală şi animală) scoate în evidenţă un fapt care ar putea fi încadrat în categoria manifestărilor temei cu variaţiuni în sensul că monomerul care se dimeri-zează dehidrogenant este în cazul derivaţilor animali şi vegetali mai simplu prin lipsa grupei - CH_3 la nucleul aromatic în timp ce monomerul care generează actinomicina, din contră este un derivat metilat al acidului 3-OH antranilic. In lumina cunoştinţelor noastre de până acum formarea acestui compus necesită o reacţie specială de metilare a acidului 3-OH antranilic. Care este sensul prezenţei grupei - CH_3 este o chestiune care ţine de finalitatea fiziologică a compusului. In această privinţă afirmăm că este o metilare antibiotică adică o metilare care este destinată îndeplinirii funcţiunii antibiotice a compusului. Totuşi dispariţia acestei grupe metil la celelalte grupe de compuşi ne îndreptăţeşte să socotim că ne aflăm în faţa unei abandonări evolutive a procesului metilării, taxonii superiori (vegetali şi animali) renunţând la acest proces. Pentru toate cele trei grupe însă reţinem că nu numai formal (adică din punctul de vedere al structurii proprii) dar şi metabolic (adică din punctul de vedere al sintezei) ne aflăm în domeniul metabolismului aminoacidic şi peptidic. Din punct de vedere al metabolismului amino-acidic subliniem că aceste fosile biochimice sunt derivaţii unui aminoacid-triptofanul - care este notoriu pentru faptul că a fost unul din puţinii aminoacizi care au consituit prima grupă de codificare. Este vorba de codul genetic binar (2 baze nucleice/1 aminoacid) care este şi el un cod genetic fosil. In acest sens deci există o anumită concordanţă între faptul că dintr-un aminoacid din preistoria aminoacizilor au rezultat compuşi care sunt la rândul lor fosile biochimice. In fine, pe fondul recunoaşterii părţii arhaice a acestor procese de sinteză este potrivit să subliniem că formarea structurii heterociclice a fenoxazinei şi apoi a fenoxazonei este un proces de biodime-rizare prin care este materializat într-o etapă foarte timpurie a evoluţiei biomoleculelor un principiu pe care l-am intuit mai demult, principiul mono-merismului binar(5). Este în acest sens interesant să se observe că după formarea celor două zone ale monomerului (heterociclic) zona oxidativă va continua să evolueze mai departe tot pe linia oxidativă aşa se va observa la xantomatină unde procesul oxidativ

este tot ciclizant, în această situaţie având loc însă şi procesul eliminării de NH_3 pe care condensarea derivaţilor 3 hidroxi-antranilici îl refuză iniţial. Inutil să mai subliniem caracterul dirijat al procesului sau să mai spunem că este un caz limpede exprimat de opţiune a biosistemului pentru un anumit model de sinteză. In fine, un element nu lipsit de importanţă. Dacă revenim la prima etapă de condensare a derivaţilor 3-HO antranilici, se va observa că în mod teoretic ar fi posibilă nu numai o dimerizare ci egal de bine şi o trimerizare, şi în general chiar şi o polime-rizare al cărui rezultat ar fi un compus conţinând structuri heterociclice şi benzenice alternative şi care ar avea ultima componentă neheterociclică de tip *para* benzochinonic. Aceasta nu se întâmplă. De la începuturile evoluţiei şi până în prezent este sintetizat şi utilizat biodimerul. Desigur, în cazul actinomicinei, ar trebui considerat şi faptul că este vorba, cu adevărat, de un taxon inferior care sintetizează un compus destinat să acţioneze asupra unui produs foarte elaborat al evoluţiei: ADN-ul ,bicatenar (aşa cum nu a fost el la începuturile evoluţiei). Şi ca şi cum problema nu ar fi suficient de complicată, compusul urmează să atace aparatul genetic al unor taxoni ceva mai rudimentari- bacteriile. Totuşi din punct de vedere al originii (ca derivat al unui aminoacid-triptofanul) şi din punct de vedere al locului de acţiune (asupra ADN) actinomicina este cu adevărat o fosilă biochimică, ea plasându-se în mod vizibil în câmpul fiziologic între metabolismul aminoacizilor şi cel al acizilor nucleici ceea ce însă nu se va mai putea afirma despre compuşii vegetali şi animali. De asemenea, lucru deosebit de important, în cazul actinomicinei există nişte structuri ciclopeptidice care se dezvoltă pornind de la gruparea carboxilică a moleculei de acid 3-hidroxi, 4-metil, antranilic (indiferent dacă este vorba de zona redusă, benzenică sau zona oxidată, chinonică). Elocvent pentru faptul că avem de-a face cu o fosilă biochimică este tocmai felul în care se cuplează aceste structuri ciclopeptidice la structura fenoxazonică. Aminoacidul de legătură este treonina. Ieşind din metabolismul aminoacidic fenoxazona cuplează treonina acilant printr-o legătură peptidică. Peptidul însă are să se ciclizeze (la nivelul treoninei) printr-o legătură nepeptidică adică printr-o legătură esterică-o situaţie caracteristică începutului metabolismului peptidic, atunci când cele două tipuri de legături (L_P şi L_E) încă se mai amestecau în structura oligomerilor care erau când α-amino-când α-hidroaxiacizi. [6]. Obiecţia că treonina este concomitent şi amino şi hidroxiacid este inconsistentă pentru bunul motiv că, de exemplu, este binecunoscut diaminoacidul corespunzător. Să observăm cu acest prilej poziţia intermediară a compuşilor de origine vegetală (grupa cinabarinei) în cazul cărora se menţine în continuare posibilitatea cuplajului carboxilic al unui lanţ peptidic, la fel ca în cazul actinomicinei, situaţie categoric exclusă în cazul xantomatinei unde ataşarea structurii peptidice este posibilă doar prin L_P, aceasta putând fi lineară sau ciclică. Am putea spune că actinomicinele şi grupa cinabarinei, aparte de separaţia metilenică, ar constitui un exemplu de temă cu variaţiuni. In acest sens în grupa cinabarinei ar fi de reţinut că în cazul propriu-zis al cinabarinei - compusul (II)-, în zona redusă gruparea -COOH este şi ea redusă la $-CH_2-OH$. In cazul acidului cinabarinic, compusul (III) cele două grupe -COOH fac posibilă formarea unei noractinomicine. Mai curioasă apare însă poziţia compusului (IV) - tramesan-guina în al cărei caz tocmai în zona oxidată gruparea - COOH apare a fi redusă la - CHO.

Lucru care este cu atât mai ciudat cu cât în vecinătarea imediată (orto) este o grupare $-NH_2$. Oricum, formarea eventuală a unor anili ar putea complica mult lucrurile. Rămâne în continuare o problemă deschisă care este sensul fiziologic al existenţei acestor compuşi de origine vegetală care au o certă poziţie intermediară între cei microbieni şi cel de origine animală. Sinteza tuturor acestor compuşi este rezultatul unui proces de biodimerizare dehidrogenantă în trepte (treapta ciclizantă şi treapta chinonizantă.) In toate situaţiile monomerii sunt derivaţi ai acidului 3-hidroxiantranilic sau chiar acidul însuşi. Uneori procesele de biosinteză a acestor compuşi, cum ar fi ciclizarea dezaminantă (analoagă procesului de sinteză a sistemului porfirinic) sunt preluate din metabolismul compusului fundamental - triptofanul. Pentru a pune în evidenţă aceste legături metabolice genetice în figura 2 este prezentată calea metabolică de la acidul antranilic la acidul 3-hidroxiantranilic.

Această cale este de fapt, aşa cum se poate observa, un ciclu deschis, un cerc a cărui închidere nu s-a produs niciodată. Socotim acest fapt de o importanţă excepţională deoarece în acest fel, printre altele, se face dovada evidentă a faptului că biosistemele au concepţii sintetice proprii care diferă foarte mult de ale noastre. Pentru orice chimist organician sinteza acidului cinabarinic ar fi decurs foarte simplu şi scurt prin etapele acid antranilic → acid 3 - hidroxiantranilic → acid cinabarinic.

Acest fel de a gândi care ni se pare deosebit de logic este contrazis de modelul real al trecerii acidului antranilic în acid 3-hidroxiantranilic în biosisteme, care în această situaţie refuză hidroxilarea acidului antranilic printr-un proces direct, care ar părea foarte simplu în raport cu cel vizibil în figura 2. Este cu atât mai bizar cu cât în biosisteme există şi asemenea mod al sintezei directe. Unele dintre aceste sisteme de hidroxilare sunt ele însele monumentale prin aceea că

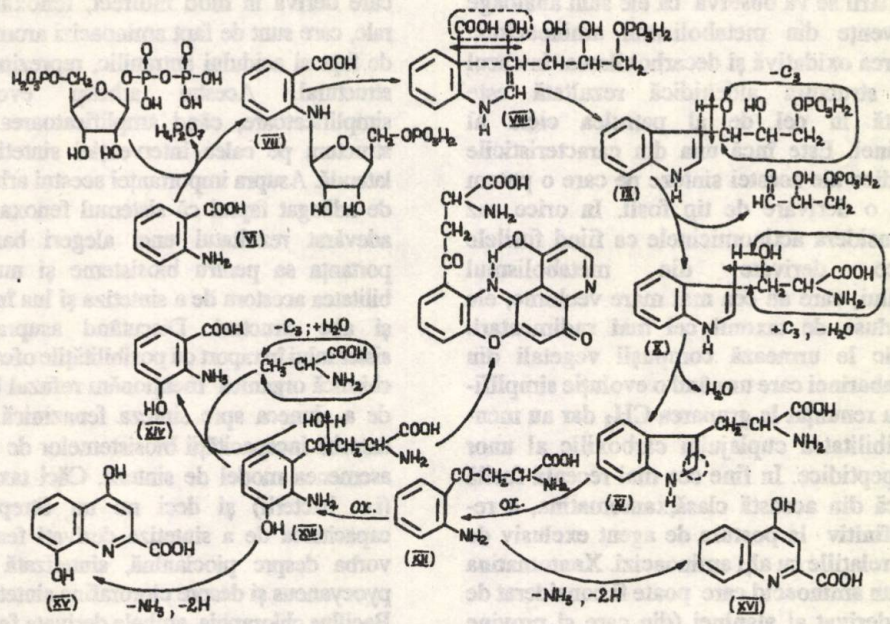


Fig. 2

dublează procese de biosinteză ancestrale, aşa cum este cazul hidroxilării fenilalalinei la tirozină (deşi cei doi aminoacizi au căi proprii de sinteză, ambele derivate dintr-un precursor comun-acidul prefenic.) Acest proces necesită participarea acidului tetrahidrofolic transformat în acest proces în acidul dihidrofolic. Acelaşi cofactor este implicat şi în conversia kinureninei în 3-hidroxikinurenină. Nucleul aromatic al triptofanului mai suferă procese hidroxilante în poziţiile 4 (grupa psilocină - psilocibină) şi 5 (grupa bufoteninei) sau concomitent în poziţiile 6 şi 7 (grupa sporidesminelor).

Acest lung drum al hidroxilării acidului antranilic începe cu o condensare a acidului antranilic, la grupa $-NH_2$, cu o moleculă de fosforibozilpirofosfat. Acest proces este urmat de o decarboxilarre deshidratantă (un proces care aminteşte o conversie pornită de la acidul prefenic) prin care dintr-un intermediar glucidic cu catenă la atomul de N (VIII) se formează un derivat β - fosfogliceril-indolic (IX). Acesta printr-un proces retroaldolic (legătura cu metabolismul glucidic se menţine) elimină 3-fosfogliceraldehidă,adică o unitate C_3, formând sistemul de bază al triptofanului-indolului (X). Şi în reacţia care urmează structura indolică se comportă de asemenea tot ca şi în reacţia precedentă ca o componentă metilenică. Această condensare ataşează în poziţia β tot o unitate C_3 însă de această dată o unitate alanil (prin eliminarea unei molecule de apă între indol- prin atomul de H din poziţia β - şi treonină- prin gruparea - OH-). Astfel apare triptofanul (XI) care ulterior va suferi un proces oxidativ la nivelul grupei CH vecine atomului de N (zonă delimitată în fig.1. printr-un cerc punctat). Rezultatul oxidării este kinurenina (XII) compusul foarte important care va putea fi hidroxilat (tot cu participarea acidului tetrahidrofolic) pentru a forma 3-hidroxikinurenina (XIII). Aceasta, ca şi kinurenina din care provine, poate suporta o ciclizare care decurge în doi timpi: dezaminare (eliminare de NH_3) şi dehidrogenare. In acest fel se vor forma din kinurenină, acidul kinurenic iar din 3 HO-kinurenină, acidul xanturenic. Acest fel de reacţie se va regăsi atât la sinteza structurii fenoxazonice cât şi la sinteza nucleului piridinic condensat din structura xantomatinei. De la 3 hidroxikinurenină se vor forma fie xantomatina fie acidul 3-hidroxiantranilic. Formatea acestuia decurge printr-un proces hidrolitic, în urma căruia este eliminată o unitate C_3 alanil (de fapt chiar o moleculă de alanină). Este în acest sens remarcabil faptul că acest proces este încă o dovadă a aparteneţei 3-hidroxikinureninei la metabolismul triptofanului în cadrul căruia translocarea unităţilor C_3 este caracteristică, dovedind o legătură cu procesul corespunzător din metabolismul glucidic (a se vedea ciclul pentozelor unde asemenea translocări sunt curente). In fine să remarcăm faptul că atât acidul 3-HO-antranilic cât şi 3-HO-kinurenina sunt punctele de plecare ale sintezei derivaţilor fenoxazolonici. Asupra sintezei xantomatinei, aşa cum reieşea ea din figura 1 insistăm asupra faptului că ea este un proces asimetrizant în care oxidarea celui de la doilea termen al condensării este împinsă la ultima limită folosind în mod repetat acelaşi tip de proces dehidrogenarea ciclizantă. Dacă se vor considera procesele ciclizării şi

decarboxilării se va observa că ele sunt analoage unei secvenţe din metabolismul aminoacidic: dezaminarea oxidativă şi decarboxilarea. In cazul de faţă structura aldehidică rezultată este încorporată în cel de al patrulea ciclu al xantomatinei. Este încă una din caracteristicile aminoacidice ale acestei sinteze pe care o putem considera o derivare de tip fosil. In orice caz putem considera actinomicinele ca fiind fosilele biochimice derivate din metabolismul triptofanului, care au cea mai mare vechime, ele fiind produse de taxonii cei mai rudimentari. Cronologic le urmează compuşii vegetali din grupa cinabarinei care urmând o evoluţie simplificatoare au renunţat la gruparea CH_3 dar au menţinut posibilitatea cuplajului carboxilic al unor structuri peptidice. In fine cea mai recentă fosilă biochimică din această clasă,xantomatina, a renunţat definitiv la postura de agent exclusiv de acilare în relaţiile cu alţi aminoacizi. Xantomatina este deja un aminoacid care poate fi considerat de drept un derivat al alaninei (din care şi provine gruparea sa alanil) dar care în mod formal (şi numai formal) poate fi considerată şi un derivat al acidului aspartic (aşa cum α - HO triptofanul putea fi considerat un derivat *o*-glutamic al anilinei). In fine să mai reţinem în cazul xantomatinei o trăsătură structurală interesantă : importanţa deosebită a L_H care asociază atomul de H al grupei OH a celui de al patrulea ciclu cu atomul de N al acelui de al doilea ciclu. În acest fel structura xantomatinei devine în realitate nu tetra ci pentaciclică. Dacă însă această L_H nu ar diminua mobilitatea atomu-lui de H al grupei OH, atunci ar creşte posibilitatea unei izomerizări a celui de al patrulea nucleu printr-o migraţie prototropă transanulară care ar aduce acel atom de H lângă atomul de N aflat în poziţia para în raport cu gruparea OH. In acest fel cel de al patrulea ciclu ar putea adopta o structură piridonică. Din acest punct de vedere putem spune că structura hidroxipiridinică stabilizată de L_H este de fapt o structură kriptochinonică , astfel încât sinteza xantomatinei, în ansamblu, are ca rezultat chinonizarea totală a celui de al doilea termen al condensării (CM) şi menţinerea în stare practic neschimbată a primului termen (CC). Cu alte cuvinte în această serie de fosile biochimice evoluţia a decurs către oxidarea tot mai accentuată a celui de al doilea termen (identitate la actinomicine, conversie selectivă totală la xantomatină). Se poate afirma că alături de sistemul indolic din care derivă în mod indirect, fenoxazonele naturale, care sunt de fapt aminoacizi aromatici derivaţi de fapt ai acidului antranilic, reprezintă un arhetip structural. Acestui arhetip evoluţia când simplificatoare, când amplificatoarea îi modifică structura pe calea intervenţiei sintetice la catena laterală. Asupra importanţei acestui arhetip ar mai fi de adăugat faptul că sistemul fenoxazinic este cu adevărat rezultatul unei alegeri bazate pe importanţa sa pentru biosisteme şi nu pe imposibilitatea acestora de a sintetiza şi lua în consideraţie şi alte structuri. Discutând asupra biosintezei sistemului în raport cu posibilităţile oferite de sinteza chimică organică menţionăm refuzul biosistemelor de a aluneca spre sinteza fenazinică. Aceasta nu datorită incapacităţii biosistemelor de a practica un asemenea model de sinteză. Căci taxonii inferiori (i.e. bacterii) şi deci nu un Streptomyces, au capacitatea de a sintetiza derivaţi fenazinici. Este vorba despre piocianină, sintetizată de Bacillus pyocyaneus şi despre clororafina sintetizată de către Bacillus chloraphis, ambele derivate fenazinice.

Ultimul compus este chiar o amidă. In ceea ce priveşte structura piocianinei, aceasta are în cel de al III-lea nucleu (în mod analog fenoxazonelor) o structură chinonică. Această structură este însă o structură ortochinonică şi angajează legătura dublă C=N dintre ciclurile II şi III exact ca în fenoxazolonele naturale discutate anterior. Ambii compuşi au funcţiune antibiotică şi manifestă proprietăţi redox deosebit de interesante, de care se pare că biosistemele nu au fost foarte interesate în cursul evoluţiei lor ulterioare, funcţiunea antibiotică a actinomicinelor nebazându-se pe această proprietate care a rămas apanajul unor taxoni inferiori. Proprietăţile antibiotice ale actinomicinelor sunt rezultatul blocării stereospecifice a proceselor legate de fiziologia structurii bicatenare a moleculelor de ADN.

Bibliografie

1. ZAMFIR,M., Rev.Chim. (Bucureşti), **44**, nr.4. 1993, p.382
2. BODEA,C., Tratat de biochimie vegetală, II, p.975, Ed.Academiei R.S.R., 1965
3. BODEA,C., Tratat de biochimie vegetală, II, p.1181, Ed.Academiei R.S.R.,1965
4. ZOTTA,V.,Chimie farmaceutică, Ed. Farmaceutică, Bucureşti,1985, p.272
5. ZAMFIR,M., Rev. Chim., Bucureşti, **40**, nr.7, 1989, p.650
6. ZAMFIR,M., Rev. Chim., Bucureşti, **44**, nr.9, 1993, p.845

M. ZAMFIR

Informaţii tehnico-ştiinţifice

O nouă tehnologie de recuperare a oxidului de lantan din fosfogips

A fost dezvoltată în Polonia o nouă tehnică de recuperare a oxidului de lantan din fosfogips, în cadrul Institutului de Tehnologie Chimică Anorganică din Szczecin.

Când apatita de diferite origini, ca de exemplu din Kola, este utilizată ca materie primă pentru fabricarea acidului fosforic, sulfatul de calciu obţinut ca subprodus (fosfogipsul) poate conţine importante elemente din grupa pământurilor rare, care pot fi recuperate prin solubilizare.

Dacă solubilizarea se realizează cu acid sulfuric diluat, fosfogipsul obţinut în producerea acidului fosforic, conţine cantităţi semnificative de oxid de lantan. Problema este cum se concentrează soluţia şi cum se recuperează eficient oxidul de lantan.

În acest scop, în Polonia a fost dezvoltat un procedeu la temperatură scăzută, prin distilare cu membrană sau prin penetrarea vaporilor, utilizând membrane din politetrafloretilenă - PTFE - (tip Teflon), prin concentrarea soluţiei leşioase de la ~10-12% H_2SO_4 până la ~ 40% H_2SO_4. La această concentraţie, compuşii cu lantan precipită la răcirea soluţiei.

Membrana necesită să fie distilată periodic cu acid sulfuric pentru a preveni blocarea, însă soluţia limpezită poate fi apoi utilizată în instalaţia de acid fosforic.

Procedeul de distilare cu membrană are loc într-o celulă cu membrană, cu două compartimente, care este acţionată prin diferenţa temperaturii.

Soluţia de alimentare este pompată la compartimentul cald la 60°C şi apa se află în compartimentul rece la 20°C. Astfel vaporii de apă sunt transferaţi prin membrană din soluţia caldă în soluţia rece, unde se condensează. Soluţia leşioasă încărcată cu oxid de lantan este concentrată pe această cale, astfel că se formează un precipitat, la răcire. Precipitatul conţine ~25% oxid de lantan, care poate apoi fi îmbogăţit prin diferite metode.

Avantajul metodei la temperatură scăzută este că necesarul de energie pentru distilare poate proveni din căldura reziduală din procesul de fabricare a acidului fosforic.

Oxidul de lantan este utilizat în producerea învelişurilor de protecţie pentru gazul incandescent şi pentru sticlă optică, în timp ce lantanul (metal) este utilizat în aliaje şi în industria electronică.

Phosphorus & Potassium, nr.185, mai/iun., 1993, p.18

Procedeu de recunoaştere a diferitelor tipuri de materiale plastice în vederea reciclării

Un grup de lucru cuprinzând compania de cercetare în domeniul reciclării materialelor plastice din Germania EWvK, producători de automobile de la BMW, un comitet mixt din industria de automobile din Europa şi o companie analitică germană, Bruker, au dezvoltat un sistem de recunoaştere a polimerilor, care poate recunoaşte 23 diferite tipuri de tehnopolimeri şi amestecuri, în toate modificaţiile cunoscute, în trei secunde.

Utilizarea tehnologiei poate contribui la simplificarea şi accelerarea proceselor de sortare şi reciclare.

Testele realizate la centrul de reciclare al BMW la Landshut într-o perioadă de şase luni au avut un mare succes, fiind eliminată sortarea manuală. Proporţia sfărâmării materialului, a fost de asemenea considerabil redusă.

Grupul prevede că datorită calităţilor materialului reciclat prin acest procedeu, industria de automobile va utiliza mult mai multe materiale plastice reciclate.

European Chemical News, **61**, nr.1611, 28 mar.1994, p.27

L.P.

Procedeu de reciclare prin extracţie catalitică

Compania Hoechst Celanese a selectat un sediu la Bay City, pentru evaluarea detaliată în vederea construirii unei instalaţii pentru reciclarea reziduurilor de la toate instalaţiile sale chimice din Texas. Compania va utiliza un procedeu propriu de extracţie catalitică.

European Chemical News, **61**, nr.1611,28 mar.1994, p.27

L.P.

Producerea unor noi răşini poliesterice pe bază de naftalendicarboxilat (NDC).

Compania Shell Chemical din S.U.A. şi Amoco Chemical au încheiat un acord în vederea obţinerii aprobării pentru producerea poliesterilor pe bază de naftalendicarboxilat (NDC), care includ polietilennaftalat (PEN), copolimeri NDC şi amestecul acestora cu polietilentereftalat (PET).

Shell are în plan să ceară aprobare pentru fabricarea produsului de la FDA în a doua jumătate a anului 1994.

Compania Amoco furnizează NDC companiei Shell.

Shell a stabilit o prezenţă semnificativă pe pieţele de răşini PET, calitate pentru sticle, din S.U.A. şi Europa de vest, pentru amestecul său PEN/PET.

Acest amestec poate oferi performanţe înalte, cum ar fi, rezistenţă la temperaturi înalte.
Costul mare al fabricării PEN a contribuit la micşorarea comercializării acestei răşini, deşi un număr de companii, fiind incluse ICI, Du Pont şi Teijin, fac cercetări în acest domeniu.
Shell intenţionează să producă PEN, copolimeri NDC şi amestecuri la scară experimentală.
Amoco îşi ia răspunderea comercializării PEN în acest an, implicată fiind în construirea unei instalaţii de 45000t/an acid naftalendicarboxilic alături de o unitate de NDC, pe platforma sa de la Decatur. Instalaţia va intra în funcţiune în prima jumătate a anului 1995.

European Chemical News, 61, 1611, 28 mar., 1994, p.27
L.P.

O nouă tehnologie pentru obţinerea sodei calcinate

FMC Corp. a primit aprobarea folosirii unei tehnologii proprii pentru obţinerea sodei calcinate, cu costuri de producţie mai scăzute, în instalaţia sa de la Green River, Wyoming. Companiă a anunţat utilizarea noii tehnologii ca parte a unei extinderi semnificative.
Prin cuplarea conceptului depozitării deşeurilor cu un procedeu propriu pentru transformarea produselor alcaline recuperate în sodă calcinată la costuri scăzute, compania anunţă că va asigura nu numai avantaje competitive în funcţionare ci îşi va îmbunătăţi poziţia şi în ceea ce priveşte protecţia mediului înconjurător.
Tehnologia permite companiei FMC să recupereze rezervele de minereu de carbonat de sodiu rezidual care sunt de obicei părăsite în urma operaţiunilor de prelucrare în mediu uscat a minereului de carbonat de sodiu.
Într-un proiect în valoare de 90 mil.$, minereul de carbonat de sodiu (trona) rezidual va fi dizolvat, recuperat şi prelucrat după noua tehnologie şi apoi va fi alimentat într-o instalaţie de rafinare existentă, înlocuind minereul de carbonat de sodiu prelucrat în mediu uscat.
Construcţia a fost proiectată să înceapă în luna mai 1994 şi va fi completă în 1996.
FMC a primit cinci patente S.U.A. în legătură cu noua tehnologie. Trei din acestea se referă la depozitarea produselor insolubile din minereu într-o zonă din afara celei unde se află zăcământul. Două patente separate acoperă noi procese, care transformă minereul dizolvat, în sodă calcinată, la un cost scăzut.
În a doua fază capacitatea de prelucrare va fi mărită la 700 000t/an, mărind capacitatea totală a firmei FMC de la 2,85 mil.t/an la 3,55mil. t/an. Costurile de capital pentru a doua fază vor fi mai mici de 50 mil.$. Faza de extindere este planificată pentru 1997.

European Chemical News,61, nr.1611, 28 mar., 1994, p.28
L.P.

Explozie la noua instalaţie de HFC a companiei Hoechst

Compania Hoechst încearcă să determine cauza exactă şi dimensiunea distrugerilor cauzate prin explozia din 18 martie 1994 care a distrus o parte din noua sa instalaţie în valoare de 40 mil.DM (23,6 mil.$) care producea HFC-134a situată la Frankfurt.
Instalaţia, cu o capacitate de 13000t/an, a funcţionat patru săptămâni, după care a fost oprită temporar, după producerea exploziei, pentru repararea unităţii de spălare (scruberul) a sodei caustice . Nu a fost nimeni rănit.
Hoechst de asemenea importă acest produs de la instalaţia sa de testare cu o capacitate de 700 t/an de la Suzano din Brazilia. Aceasta a fost oprită din funcţiune până la identificarea cauzei exploziei din instalaţia din Frankfurt.
După respingerea presupunerii că accidentul s-a produs datorită unei scăpări din rezervor a acetilenei gazoase, Hoechst crede că au existat scăpări de aer, în timpul reparării unităţii de sodă caustică, care a trecut sub presiune printr-un compresor în instalaţia de producţie. În aceste condiţii containerul de depozitare a HFC-134a a explodat. Nu au fost încă încheiate investigaţiile.

European Chemical News, 61, nr.1611, 28 mar.1994, p.26
L.P.

Conjunctură economică

Producţia de polimeri în Statele Unite în 1993

Producţia de polimeri (materiale plastice, fibre chimice şi cauciuc sintetic) a crescut în 1993 cu aproape 3% faţă de anul 1992, ajungând la ~ 30,4 mil.t. Totuşi, mărirea producţiei a fost mai semnificativă în anul 1992 faţă de 1991 şi anume de 5%, totalizând 29,9 mil.t.

Din cele trei grupuri de polimeri studiate, producţia de materiale plastice a reprezentat trei sferturi din producţia totală de polimeri. De asemenea, în 1993 această grupă a înregistrat creşterea cea mai mare, de 3%, ajungând la 24,0 mil.t. Producţia de fibre chimice a crescut cu aproape 3% ajungând la 4,21 mil.t însă producţia de cauciuc a scăzut cu 2%,la ~ 2,26 mil.t.

Producţia de răşini termorigide a crescut cu 8% ajungând la 3,1 mil.t. Producţia de răşini termoplastice a crescut cu 2% în 1993, la 20,9 mil.t.

Dintre materialele plastice termorigide, răşinile melaminice au înregistrat o creştere de peste 16% în 1993, iar cele ureice o creştere de aproape 13%, în comparaţie cu o creştere puţin peste 4% în 1992. Răşinile epoxidice nemodificate au prezentat, de asemenea, o creştere în 1993, de 12%. Producţia de răşini poliesterice nesaturate s-a mărit în 1993 cu 8%. Răşinile fenolice şi cele pe bază de gudroane acide au arătat o creştere modestă însă încă importantă, de 5% în 1993, după ce în 1992 au crescut cu 10% faţă de 1991.

Dintre răşinile termoplastice, polistirenul a înregistrat creşterea cea mai mare a producţiei în 1993, de peste 5%. A urmat policlorura de vinil şi copolimerii acesteia cu mărire de 3%, după o creştere de 9% în 1992 faţă de 1991. Producţia de polipropilenă a crescut numai cu 2% şi polietilenele cu numai 1% în 1993.

Producţia de fibre sintetice a continuat creşterea uşoară, dar permanentă, ajungând în 1993 la ~ 42 mil.t. Producţia de fibre celulozice a continuat creşterea de 2% ca şi în 1992. Fabricarea atât a fibrelor viscozice cât şi a fibrelor acetat produce multe reziduuri. În ultimii 10 ani, presiunile, în ceea ce priveşte protecţia mediului înconjurător, au forţat producţia acestora să scadă cu aproximativ 2% pe an. Totuşi, creşterea producţiei în 1992 şi 1993 a reflectat continua cerere pentru acestea în domeniul îmbrăcămintei moderne.

Deşi producţia de fibre sintetice are propriile probleme privind protecţia mediului, acestea nu sunt atât de grave ca în cazul fibrelor celulozice. Fibrele sintetice sunt de asemenea mult mai răspândite datorită uşurinţei producerii şi prelucrării acestora în maşinile de tricotare şi de ţesături.

Chemical Engineering News, 11 apr.1994, p.15

L.P.

Unificarea ratei de schimb în industria îngrăşămintelor din China

Eliminarea sistemului "dual" al ratei de schimb din China, în anul 1994, se prevede să aibă un efect advers asupra importului de îngrăşăminte în ţară, care se fixează, în principal, la o rată de subvenţii oficială. Această rată a fost fixată la 5,8Rmb:1$ fiind în contrast cu rata de schimb pe piaţă de 8,7 Rmb:1$. În 1993, compania Sinochem şi filialele sale din afara ţării au hotărât un import de uree în China, în proporţie de 60-70% din necesar, ca şi ~ 70% în ceea ce priveşte importul de DAP şi întregul necesar pentru săruri de potasiu, la rata de schimb oficială.

Unificarea ratei de schimb prevăzută va afecta deosebit de sever importurile de săruri de potasiu. Preţurile în monedă locală pentru KCl au fost recent de ~ 700-750Rmb/t, care sunt echivalente cu 90$/t la rata pieţei, în timp ce preţurile C&f pentru KCl importat au depăşit 120$/t.

Fertilizer International, nr.329, ian.1994, p.11

L.P.

Industria chimică din Franţa

Producţia industriei chimice din Franţa a crescut cu 1,3% în anul 1993, faţă de 1992, deşi economia, în general, s-a deteriorat.

În anul 1994 în Franţa se prevede o creştere a producţiei industriei chimice de ~ 2% faţă de 1993 în comparaţie cu creşterea medie de ~ 1,5% apreciată în Europa de vest.

Sectorul industriei farmaceutice va susţine industria franceză ale cărei producţii totale ar înregistra, astfel, o creştere de numai ~ 1%.

Vânzările de produse chimice, totuşi, nu au prezentat aceeaşi structură ca a producţiei, micşorându-se cu 1% faţă de anul 1992. Dacă ar fi fost excluse produsele farmaceutice din vânzările totale, declinul ar fi fost de 2%. Dificultăţile industriei chimice în anul 1993 au rezultat, mai mult, din scăderea preţurilor de vânzare (deşi declinul a fost diferit în diverse sectoare), decât din oricare scădere a producţiei.

Situaţia economică dificilă s-a remarcat, în anul 1993, în general, în toată Europa. Producţia chimică din Europa a crescut cu 2,6% în anul 1992, faţă de 1991, însă această creştere s-a micşorat în 1993, fiind doar de 1,4%. Descreşterea s-a datorat, în special, micşorării producţiei cu 3% în Germania şi Italia şi cu 1% în Spania. Acest declin a fost acoperit, doar parţial, de creşterea cu 1,3% a producţiei din Franţa şi cu 3% în Marea Britanie.

În general, recesiunea din Europa a încetinit creşterea producţiei industriei chimice din Franţa de la o rată de 5,5% în 1992. De asemenea, această situaţie a frânat cheltuielile de capital, care au scăzut uşor şi aceasta a accelerat pierderile în afaceri. Din octombrie 1992 până în octombrie 1993 industria chimică a renunţat la 1,3% din salariaţii săi, adică ~ 260000 persoane în comparaţie cu aceeaşi perioadă a anului 1991, când s-a renunţat numai la 0,3%.

O problemă care continuă să afecteze industria chimică din Franţa în ultimul an a fost creată de faptul că deşi producţia chimică creşte încă, producţia industrială, în general, a scăzut cu 4% din 1992. Aceasta afectează pieţele finale, astfel încât o serie de sectoare au înregistrat declin în producţie. Astfel în industria electronică s-a înregistrat un declin de 2%, industria metalelor 5%, industria textilă 7%, industria maşinilor 8% şi industria automobilelor 14%.

Totuşi creşterea producţiei industriei chimice se prevede să continue, depăşind rata de creştere a producţiei industriei în general, datorită înlocuirii din ce în ce mai mult a unor componente chimice, de exemplu înlocuirea metalului cu tehnopolimeri în industria automobilelor.

Totodată, se ţine seama că o considerabilă proporţie (40%) din producţia chimică este destinată pieţei produselor de uz casnic şi această piaţă nu fluctuează tot atât de mult ca alte sectoare.

Industria chimică din Franţa a fost, de asemenea capabilă să găsească unele înviorări în domeniul comercial. Surplusul balanţei comerciale în industria chimică a acestei tări în anul 1993 a fost estimat la 6,49 mrd.$ faţă de 4,50 mrd.$ în 1992. Se menţionează că cifrele de comerţ sunt provizorii. Din cauza faptului că s-a produs o schimbare în sistemul prin care ţările din cadrul Uniunii Europene (fosta Comunitate Europeană), în prezent, colectează datele statistice de comerţ din interiorul UE, cifrele de comerţ proprii unei ţări sunt dificil de obţinut. Deşi metodologia este îmbunătăţită, totuşi statisticienii prevăd unele confuzii în final.

În 1993 cheltuielile de capital în industria chimică au fost de peste 3,42 mrd.$, ~ 5% din vânzările totale. Acestea au fost cu 290 mil.$ mai mici decât sumele investite în 1992 datorită existenţei supracapacităţilor în diferite sectoare ale industriei şi a perspectivei mediocre pentru cererea din 1994. Cheltuielile de capital în 1992 au marcat al doilea declin faţă de 1990 când acestea au atins recordul de 4,18 mrd.$.

Aproximativ 40% din cheltuielile de capital în 1993 adică 1,3-1,4 mrd.$ au fost destinate măsurilor de protecţie a mediului şi a muncii, puţin mai mari faţă de 1992. Păstrând nivelul din 1992, cheltuielile pentru cercetare şi dezvoltare au fost în 1993 de 4,14 mrd.$ sau 6% din vânzări.

După situaţia din 1993, industria chimică din Franţa va avea o recuperare limitată în 1994. Totuşi recuperarea va depinde de diferiţi factori esenţiali, care includ reducerea ratelor dobânzii pe termen scurt (care au penalizat industria în 1993); un dolar, "puternic", care crează situaţii mai favorabile pentru exportatorii europeni; continua scădere a preţului ţiţeiului şi totodată, a multor materii prime industriale.

Chemical and Engineering News, 21 mar.1994, p.14

L.P.

Documentare

CHIMIE FIZICĂ

Influenţa structurii reticulate a policarboxilatului de vinil asupra capacităţii de adsorbţie a apei. S-a studiat capacitatea de adsorbţie a apei pentru patru policarboxilaţi de vinil şi anume, polibenzoat de vinil, metacrilat de vinil, crotonat de vinil şi cinamat de vinil. Pentru aceasta s-au utilizat măsurători dielectrice şi tehnica microbalanţei cu cristale de cuarţ.

Metacrilatul de metil şi dimetacrilatul de metil au fost folosiţi ca senzori chimici, materiale dentare, lentile pentru sisteme de energie solară, componente optic transparente. Aceste aplicaţii depind foarte mult de capacitatea de adsorbţie a apei.

Dintre monomerii studiaţi, numai metacrilatul de vinil şi crotonatul de vinil prin polimerizare formează polimeri cu structură reticulată, ceilalţi doi, nu. Structura polimerului şi anume dacă este reticulată sau lineară, precum şi gradul de reticulare afectează capacitatea de adsorbţie a apei. Polimerii cu grad de reticulare avansat au un conţinut mare de apă. Starea apei adsorbite s-a dedus prin măsurători dielectrice că ar fi aproape aceeaşi atât în polimerii reticulaţi cât şi în cei lineari indiferent de gradul de reticulare. Moleculele de apă adsorbite abia formează clustere datorită proprietăţilor hidrofobe şi limitării spaţiale a polimerului. Creşterea capacităţii de adsorbţie a apei a polimerilor reticulaţi este atribuită măririi spaţiului liber în jurul unui centru polar de dimensiuni moleculare ce rezultă din conformaţiile cu lanţuri puternic alungite.

MATSUGUCHI, M., ş.a.; Bull. Chem. Soc. Jpn. **67**, nr. 1, 1994, p. 46

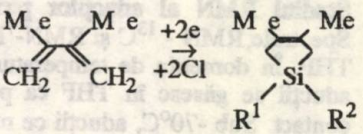
D.B.

Reducerea electrochimică a diclorosilanilor în prezenţa 2,3-dimetilbutadienei. Reducerea electrochimică a diclorometilfenil, diclorodifenil, diclorodi-o-tolil şi diclorodi-p-tolilsilanilor în prezenţa 2,3-dimetilbutadienei conduce la 1-metil-1-fenil-, 1,1-difenil-, 1,1-di-o-tolil şi respectiv 1,1-di-p-tolil-3,4-dimetil-1-silaciclopent 3-enă, în timp ce prin reacţia similară a clorometil-difenilsilanului cu 2,3-dimetilbutadienă se formează 1-(metildifenilsilil)-şi 1,4-bis (metildifenilsilil) -2,3-dimetil-2-butenă.

Electroliza diclorosilanilor se realizează la o intesitate a curentului constantă utilizându-se o placă de Pb drept catod, iar drept anod, o bobină de cupru şi ca electrolit suport fie tetrafenilborat de tetrabutilamoniu, fie perclorat de tetrabutilamoniu în 1,2-dimetoxietan într-o celulă cu un singur compartiment sub curent de azot uscat.

$$MePhSiCl_2 + Me_3SiCl \xrightarrow{+e} Me_3Si - SiMePh - SiMe_3$$

$$MePhSiCl_2 + Me_3Si - SiMe_2Cl \xrightarrow{+e} Me_3Si - SiMe_2 - SiMePh - SiMe_2 - SiMe_3$$



Electrochimia clorosilanilor prezintă un interes considerabil deoarece reprezintă o cale sintetică de obţinere a polisilanilor, precum carbosilanii, întrucât formarea legăturii siliciu - siliciu pe cale electrochimică se poate realiza prin reducerea catodică a clorosilanilor.

KUNAI, A.; ş.a., Bull. Chem. Soc. Jpn. **67**, nr.1, 1994, p.287

D.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea spectrofotometrică a tiosulfatului pe baza unei reacţii de oxidare în prezenţa formaldehidei cu iod în fază organică. Soluţia apoasă de tiosulfat se agită în prezenţa unor cantităţi mari de acid sulfuric şi formaldehidă cu iod în tetraclorură de carbon; astfel, 1 mol de tiosulfat reacţionează cu un mol de iod. Se separă faza organică, excesul de iod fiind extras în soluţie apoasă de iodură ca triiodură, absorbanţa triiodurii eliberate fiind măsurată la 350 nm.

Curba de calibrare obţinută pentru tiosulfat nu este lineară şi nu este afectată de modificarea volumului probei de la 10 cm^3 la 27 cm^3. Metoda propusă poate fi aplicată la determinarea tiosulfatului a cărui concentraţie variază în domeniul, $5x10^{-7}$-$3,4x10^{-5}$ mol dm^{-3} (0,056-3,81 ppm) pentru 10 cm^3 soluţie de tiosulfat şi în domeniul, $1,9x10^{-7}$ - $1,36x10^{-5}$ mol dm^{-3} (0,021-1,52 ppm) pentru probe de câte 25 cm^3 soluţie de tiosulfat.

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2SO_3 + S$$
$$SO_3^{2-} + HCHO + H^+ \rightarrow HCHO \cdot HSO_3^-$$

Tiosulfatul în mediu puternic acid reacţionează cu formaldehida rezultând un aduct care este oxidat de iod.

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ + HCHO \rightarrow HCHO \cdot HSO_3H + S$$
$$HCHO \cdot HSO_3H + I_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + HCHO + + 2I^- + 4H^+$$

Metoda propusă prezintă avantaje faţă de celelalte metode în ceea ce priveşte sensibilitatea şi selectivitatea şi a fost aplicată cu succes la determinarea tiosulfatului din apa lacurilor şi izvoarelor termale.

KOH, T., ş.a.; Bull. Chem. Soc. Jpn. **67**, nr. 1, 1994, p. 119

D.B

Studiul RMN al aducţilor piridină - butillitiu. Spectrele RMN - ^{13}C şi RMN-^{7}Li s-au măsurat în THF. În domeniu de temperatură 20°C ÷ -80°C, aducţii se găsesc în THF ca perechi de ioni în contact. Sub -70°C, aducţii ce rezultă din piridină sau 4-fenilpiridină, prezintă trei semnale ^{7}Li ce corespund cu trei asociaţii moleculare diferite în soluţii. Pe de altă parte, aducţii formaţi din 2-sau 3-fenilpiridină nu prezintă semnale multiplet la -70°C. Aceste rezultate sunt legate de interacţiunea dintre azot şi litiu şi de migrarea sarcinii negative în substituent (ciclul benzenic) din aduct.

NAKAMURA,N.; ş.a.; Bull. Chem. Soc. Jpn. **67**, nr. 1, 1994, p.26

D.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Fotoaminarea 2-alcoxinaftalinelor cu alchilamine prin transfer de electroni şi aplicaţiile sale la sinteza 1-alchilamino-2-tetralonelor. Adiţiile nucleofile induse de transferul fotochimic de electroni au devenit reacţii utile de introducere a anumitor grupări funcţionale la nucleele aromatice sau în structurile olefinice, ele fiind foarte mult studiate în ultima vreme. Acest articol prezintă în detaliu fotoaminarea unor 2-alcoxinaftaline cu amoniac şi alchilamine, precum şi aplicaţiile acestei reacţii la sinteza 1-amino-2-tetralonelor. Prin fotoaminarea 2-alcoxinaftalinelor (1) cu amoniac şi alchilamine primare ce se realizează prin iradierea unei soluţii acetonitril-apă (9:1) ce conţine o 2-alcoxinaftalină, o amină şi *m*-dicianobenzen, se obţin 1-alchilamino-2-alcoxi-1,4-dihidronaftaline cu randamente relativ ridicate. Transformarea 1-alchilamino-2-alcoxi-1,4-dihidronaftalinelor în N-acetil-1-alchilamino-2-tetralone se realizează prin acetilarea cu Ac_2O, urmată de tratarea cu $BF_3 \cdot OEt_2$.

Fotoaminarea 2-alcoxinaftalinelor cu RNH_2 este iniţiată de un transfer electronic de la (1) la m-dicianobenzen, aceasta fiind susţinută de constatarea că în absenţa m-dicianobenzenului fotoaminarea nu are loc şi de potenţialele de oxidare relativ scăzute ale 2-alcoxinaftalinelor.

YAMASHITA, T.; ş.a.; Bull. Chem. Soc. Jpn. **76**, nr. 1, 1994, p. 246

D.B.

DIVERSE

Transportul specific al ionilor de cupru (II) prin intermediul liganzilor de tip baze Schiff prin membrane lichide. Liganzii de tip baze Schiff rezultaţi din condensarea 2-hidroxi-5 metilbenzen-1,3-dicarbaldehidă cu aniline substituite sunt purtători excelenţi pentru ionii de cupru (II) prin membrane lichide. S-a studiat capacitatea de condensare a liganzilor şi s-a arătat că aceşti complecşi trebuie să fie mononucleari în cazul unor concentraţii de purtător mai mari. Complecşii formaţi în membrană au o compoziţie ce corespunde unui raport metal: ligand de 1:2. Metalul se deplasează din faza apoasă (I) la membrana pe bază de diclorometan care conţine drept transportor o bază Schiff, formând un complex neutru stabil cu un raport metal: ligand 1:2. Acest complex neutru se deplasează către interfaţa membranei şi faza apoasă (II), protonii din faza apoasă (II) afectând elibe-rarea ionilor metalici în faza apoasă (II) prin protonarea bazei Schiff. Ca urmare, numărul protonilor din faza apoasă (I) creşte, iar cel din faza apoasă (II) descreşte.

Aceste rezultate demonstrează că bazele Schiff bidentate sunt de natură lipofilă şi sunt purtători buni în transportul selectiv al ionilor de cupru (II) prin membrane lichide.

AMEERUNISHA, S.; ş.a.; Bull. Chem. Soc. Jpn. 67, nr. 1, p. 263

D.B.

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202, telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. România Filiala sector IV
cod fiscal 434344
Grafica: Dragoş Burcă, Corectura: Amelia Constantinescu

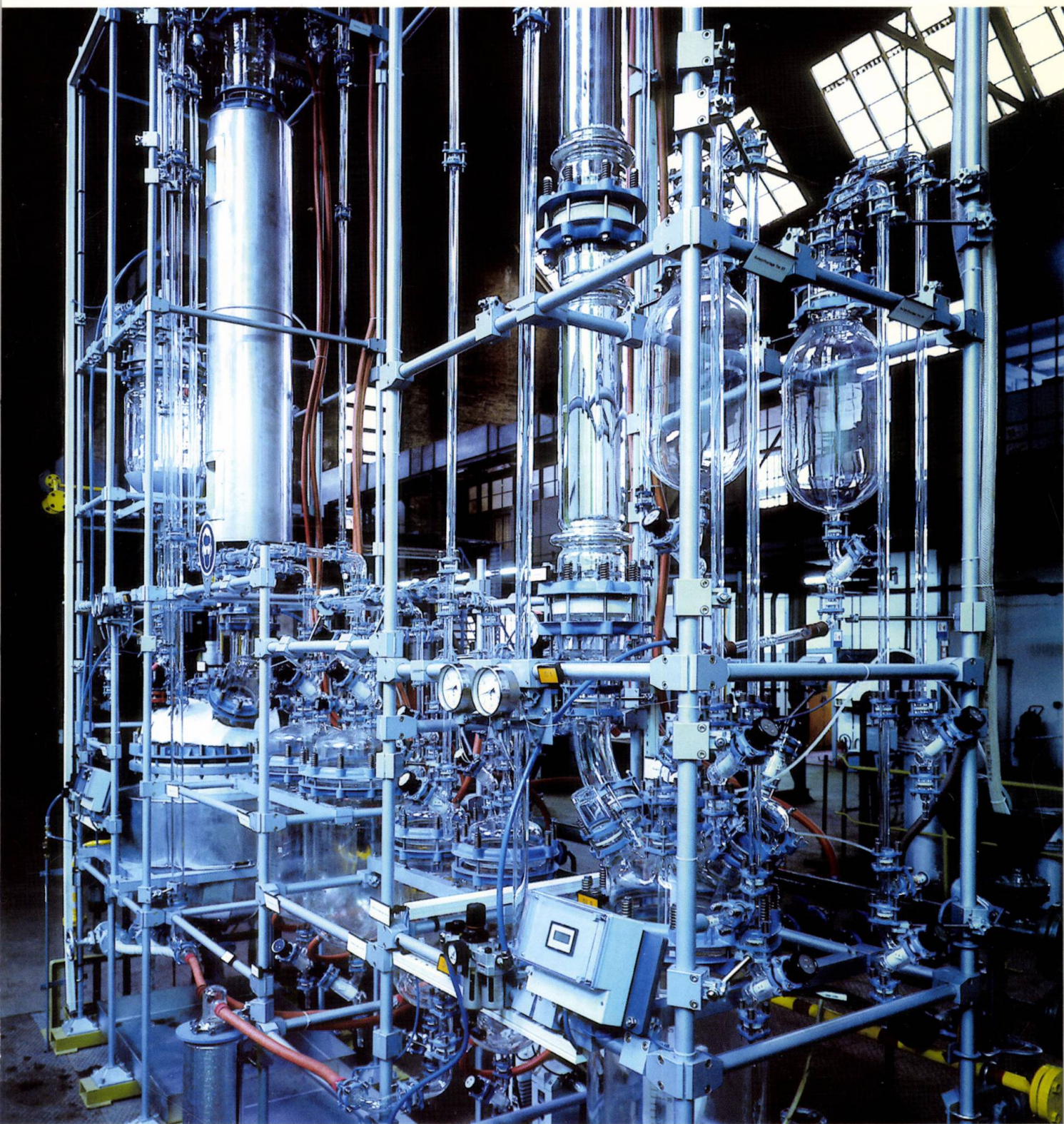
Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

PILOT-TEC

Apparate, Anlagen und Spezialausrüstungen für Labor, Technikum und Produktion

PILOT-TEC ist ein Programm mit verfahrenstechnisch optimierten Apparaten, Ausrüstungen und Anlagen für Prozesse

- der Destillation • der Rektifikation
- der Absorption • der Extraktion
- des Wärmeaustausches
- der chemischen und biologischen Reaktion



SCHOTT JENAer GLASWERK

PILOT-TEC

PILOT-TEC ist ein Programm, in dem sich langjährige Erfahrung und Tradition in Jena bei der Herstellung von Bauteilen aus Borosilicatglas fortsetzt.

PILOT-TEC umfaßt die Entwicklung, Projektierung, Konstruktion, Fertigung, Lieferung, Montage, Inbetriebnahme und den Service von Standard- und kundenspezifischen Komplettlösungen für Apparate, Ausrüstungen und Anlagen.

PILOT-TEC beinhaltet leistungsbestimmende Bauteile mit versilbertem Hochvakuummantel, Gefäße mit Temperiermantel, Intensivwärmeaustauscher mit Mantel, pneumatisch und magnetisch betätigte Glasventile und Glasarmaturen kleiner Nennweiten.

PILOT-TEC Komponenten sind neben DURAN®-Glasbauteilen korrosionsbeständige Dichtungen und Verbindungselemente mit KF-System, Schliffen und Glasgewinden sowie ein umfangreiches Sortiment an Tragekonstruktionen und Komplettierungsteilen.

PILOT-TEC ist ein Programm mit verfahrenstechnisch optimierten Apparaten, Ausrüstungen und Anlagen für Prozesse

- der Destillation
- der Rektifikation
- der Absorption
- der Extraktion
- des Wärmeaustausches
- der chemischen und biologischen Reaktion.

PILOT-TEC sind Komplettlösungen einschließlich der Feld- und Prozeßleittechnik bis hin zum automatischen Betrieb von Apparaten, Ausrüstungen und Anlagen.

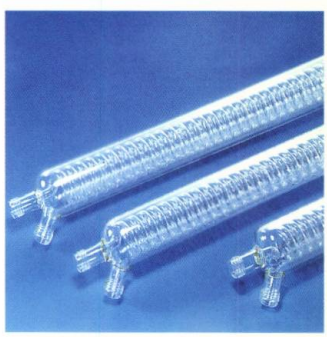
PILOT-TEC sind Apparate, Ausrüstungen und Anlagen, die kundenspezifisch konzipiert und realisiert werden, um Aufgaben

- in Forschungs- und Entwicklungslabors
- in Dienstleistungslabors und -technika
- in Labors und Technika der Berufs- und Akademikerausbildung
- in Produktionsstätten der chemischen Industrie, der pharmazeutischen Industrie, der Lebensmittelindustrie
- in Umweltschutzeinrichtungen der Industrie, der öffentlichen Hand und der Privatwirtschaft

zu lösen.

Montage einer PILOT-TEC-Anlage

Mantelgefäßbaureihe mit totraumarmem Bodenauslaufventil



Glasmagnetventilbaureihe

Vorheizerbaureihe

Magnetrührwerk mit Magnetrührstab und 30l Mantelgefäß

Titelfoto:
Rektifikationsanlage DN 100

DURAN® ist ein eingetragenes Warenzeichen der Schott Glaswerke, Mainz

Jenaer Glaswerk GmbH
Reprezentanţa Bucureşti

România - Bucureşti - sect. 2
Str. Aurél Vlaicu 147
bl. 20, sc.1, ap.13

Tel./Fax (+40-1) 2102123

Jenaer Glaswerk GmbH
Otto-Schott-Straße 13
D - 07745 Jena

Technisches Glas
Telefon (03641) 681 - 409
Telefax (03641) 681 - 217

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR

SCHOTT JENAer GLASWERK

T 100 d · 0594 16.0 Li · Printed in Germany

TRADIŢIE - COMPETENŢĂ - PROGRES

PETROBRAZI S.A.

Afiliat la Asociaţia Europeană pentru Calitate - EOQ

fondat în 1934

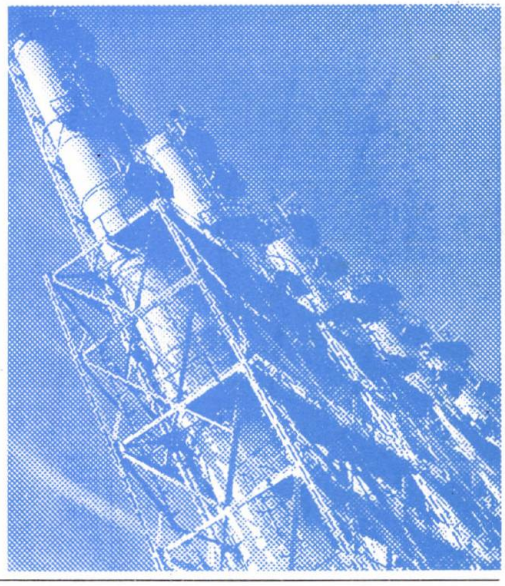
Produce şi livrează:

PRODUSE DE RAFINĂRIE:

- ❒ Toate tipurile de benzină
- ❒ Motorină
- ❒ Combustibili de focare

PRODUSE PETROCHIMICE

- ❒ Fenol şi acetonă
- ❒ Polietilenă
- ❒ Anhidridă ftalică şi maleică
- ❒ Dimetiltereftalat
- ❒ Produse etoxilate
- ❒ Răşini de hidrocarburi
- ❒ Lichid de răcire
- ❒ Clorură de colină



Calitatea, promptitudinea, siguranţa în afaceri sunt asigurate de personalul nostru cu înaltă calificare profesională

2011 Brazi - Jud. Prahova - ROMÂNIA

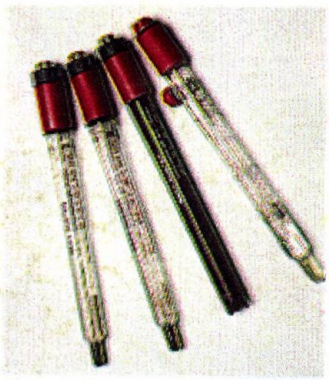
Telefon: +40-(0) 44-14 31 21
Fax: +40-(0) 44-12 66 26
Telex: 19343 petrob

METTLER - TOLEDO

METTLER TOLEDO

vă oferă:

- *p*H-METRE:
  - de laborator
  - de buzunar
  - industriale
- TRUSE PORTABILE
  pentru determinarea:
  - *p*H-ului
  - oxigenului dizolvat
  - conductivității
- ELECTROZI:
  - de laborator
  - industriali



prin:

O.F. Systems srl

Str. AL. ŞERBĂNESCU Nr. 25
Bloc 7N, Etaj 2, Sector 1, POB 52-5
BUCUREŞTI ROMÂNIA
Telefon: 40-1-212 07 27
40-1-212 10 69
40-1-212 10 70
Fax: 40-1-212 08 31